

FEB 8 1936

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:

H. MARK und F. WESSELY

67. Band, 1. und 2. Heft

Mit 17 Textfiguren

(Ausgegeben im Dezember 1935)



Leipzig und Wien 1935
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

In h a l t.

	Seite
Dostal H., Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen. (I. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 24. 7. 1935.)	1
Binayendra Nath Sen, Liesegang-Phänomen bei der Fällung von Jod in Abwesenheit eines Gels. (Eingegangen am 2. 9. 1935.)	10
Mark H. und Motz H., Über Anomalien bei der Beugung schneller Elektronen. (Mit 7 Textfiguren.) (Eingegangen am 18. 9. 1935.)	13
Lock G. und Kempter F. H., Über Derivate des Phenyläthers. II. Monoaldehyde. (Eingegangen am 27. 9. 1935.)	24
Mladenovic M. und Berkes Ivan, Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (VIII. Mitteilung.) (Eingegangen am 7. 10. 1935.)	36
Breuer G. und Weinmann K., Notiz über die Zersetzungdestillation von ölsaurem und undecylensaurem Kalzium. (Eingegangen am 11. 10. 1935.)	42
Riesz E., Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung. (Eingegangen am 11. 10. 1935.)	51
Dostal H., Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen. (II. Mitteilung.) (Eingegangen am 15. 10. 1935.)	63
Kohlrausch K. W. F., Stockmair W. und Ypsilanti Gr. Prinz, Studien zum Ramaneffekt. LI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substituierte Benzole IX.) (Mit 3 Textfiguren.) (Eingegangen am 15. 10. 1935.)	80
Reitz A. W. und Stockmair W., Studien zum Ramaneffekt. LII. Das Ramanpektrum organischer Substanzen. (Benzolderivate X.) (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 15. 10. 1935.)	92
Kohlrausch K. W. F., Pongratz A. und Stockmair W., Studien zum Ramaneffekt. LIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Kernsubstituierte Benzoesäurechloride.) (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 15. 10. 1935.)	104
Bisko Jaro und Zak Heinrich, Synthetische Versuche in der Zuckerguppe. (II. Mitteilung.) Über einige Derivate der Cellobiose. (Eingegangen am 17. 10. 1935.)	111
Skrabal A., Über die Esterhydrolyse in reinem Wasser. (Eingegangen am 21. 10. 1935.)	118
Baroni E., Der Nachweis von Schwermetallen in der Retina. (Eingegangen am 21. 10. 1935.)	129
Baroni E. und Fink A., Untersuchungen über die Konzentration von D ₂ O in natürlichem Eis. II. (Mit 2 Textfiguren.) Eingegangen am 21. 10. 1935.)	131

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Pauli W. und Lang F., Zusammenhang von elektrochemisch-konstitutivem und kolloidem Aufbau reinster Farbsole. (Mit 14 Textfiguren.) (Eingegangen am 12. 11. 1935.)

Saito G., Über die Alterung der Alkalizellulose. (Mit 12 Textfiguren.) (Eingegangen am 11. 11. 1935.)

Zinke A. und Gesell E., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (45. Mitteilung.) (Eingegangen am 26. 11. 1935.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen:

Isomerisation bei bimolekularer Keimbildung.

von

H. DOSTAL¹

(Mit 2 Textfiguren.)

(Eingegangen am 24. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Die Formeln, die in der Zeitschrift für physikalische Chemie vor kurzem für die Kinetik der Polymerisationsvorgänge entwickelt worden sind, werden im Hinblick auf die Stabilisierung der Polymeren, die sogenannte Isomerisation, ergänzt.

§ 1. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung¹⁾ sind Formeln für die chemische Kinetik der Polymerisationsvorgänge entwickelt worden. Es wurde dort die Annahme gemacht, daß der Prozeß in einen — monomolekular oder bimolekular verlaufenden — *Keimbildungsvorgang* und einen *Kettenwachstumsvorgang* mit je einer festen Reaktionskonstante zerlegt werden kann. Die für den bimolekularen Fall entwickelten Formeln sollen jetzt im Hinblick auf die *Isomerisation* ausgestaltet werden. Unter Isomerisation ist hierbei die Umwandlung der wachsenden Ketten in stabile verstanden. Wir wollen die Isomerisation als einen monomolekularen Vorgang mit einheitlicher Reaktionskonstante ansetzen. Erst zum Schluß betrachten wir den Fall, daß diese Reaktionskonstante von der Kettenlänge abhängt.

Die Prozesse der *negativen Katalyse*, bei denen die Stabilisierung der Ketten durch Reaktion mit einer Beimengung erfolgt, sind hier mit eingeschlossen zu denken. Allerdings müßte streng genommen berücksichtigt werden, daß solche Beimengungen durch den Verbrauch weniger werden, wodurch der monomolekulare Ansatz ungenau wird.

Die Bezeichnungen und Ergebnisse der Arbeit I, die hier benötigt werden, sind im folgenden kurz zusammengestellt:

¹⁾ H. DOSTAL und H. MARK, Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen. Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 299. Im folgenden als Arbeit I zitiert.

M Menge der Grundsubstanz, auf den Anfangswert 1 reduziert,
 M_j (bei monomolekularer Keimbildung M_{j+1}) Menge der Ketten vom Polymerisationsgrad j , gleichermaßen reduziert,

t Zeit (anfangs $t=0$),

z Eigenzeit ($dz=Mdt$, anfangs $z=0$),

a Reaktionskonstante der Keimbildung.

Die Reaktionskonstante des Kettenwachstums wird durch Wahl der Zeiteinheit auf den Wert 1 gebracht. Dadurch wird $a=10^{-5}$ bis 10^{-8} .

Bei monomolekularer Keimbildung gilt

$$M=1-az-(a/2)z^2 \quad (1a)$$

und

$$M_n=af(z, n), \quad (2a)$$

falls der Kürze halber

$$e^{-z} \sum_{q=n-1}^{\infty} \frac{z^q}{q!} = f(z, n) \quad (3)$$

gesetzt wird. Bei bimolekularer Keimbildung ist

$$M=1-2az-(a/2)z^2+(a^2/24)z^4 \quad (1b)$$

und

$$M_n=\begin{cases} af(z, n)-(a^2/2)[(z-n+2)^2-1] & \dots n-1 < z \\ af(z, n) & \dots n-1 > z \end{cases} \quad (2b)$$

Der Anschluß der Eigenzeit z an die gewöhnliche Zeit t wird durch die Differentialgleichung

$$dz/dt=M$$

hergestellt. Der Schlußwert z_∞ der Eigenzeit ergibt sich als Lösung der Gleichung $M=0$.

§ 2. Die rechnerischen Grundlagen.

Es ist bereits in der Arbeit I bemerkt worden, daß die Funktion

$$f(z, n)=e^{-z} \sum_{q=n-1}^{\infty} \frac{z^q}{q!}=\frac{\sum_{q=n-1}^{\infty} \frac{z^q}{q!}}{e^z} \quad (3)$$

je größer z ist, mit desto größerer Genauigkeit durch die Stufenfunktion

$$g(z, n)=\begin{cases} 1 & n-1 < z \\ 0 & n-1 > z \end{cases}$$

approximiert werden kann (Fig. 1). Dies beruht auf der Tatsache, daß zur Reihensumme

$$e^z = \sum_{\rho=0}^{\infty} \frac{z^{\rho}}{\rho!} \quad (4)$$

nur die Reihenglieder mit einem Index ρ aus der Umgebung von $\rho = z$ erheblich beitragen (die Schärfe dieser Aussage ist mit \sqrt{z} proportional). Es kommt daher für den Wert des Reihenrestes

$$\sum_{\rho=n-1}^{\infty} \frac{z^{\rho}}{\rho!}$$

im wesentlichen nur darauf an, ob er diese Glieder noch enthält. In diesem Falle darf er durch die volle Summe (4), anderenfalls durch Null approximiert werden, wodurch $f(z, n)$ zu $g(z, n)$ wird.

Wir wollen diese Approximation in (2a) einsetzen und dabei berücksichtigen, daß die monomolekulare Bildung neuer Keime mit der zeitlichen Häufigkeit $a M$, bezogen auf die Eigenzeit also mit der konstanten zeitlichen Häufigkeit a erfolgt. (Dies ist der Sinn der Eigenzeit.) M_n stellt als Funktion von n eine Stufe vor, deren Höhe ebenfalls a ist, und die mit der Geschwindigkeit 1 nach rechts wandert (Fig. 2)²⁾. Diese wandernde Stufe kommt dadurch zustande, daß die Längen n aller Ketten mit der nämlichen Geschwindigkeit 1 anwachsen, was eine Folge des Wertes 1 der zugehörigen Reaktionskonstante ist. Infolgedessen haben alle Ketten eine Länge gleich ihrem Alter. Daß in Wahrheit nicht $g(z, n)$, sondern das stetige $f(z, n)$ gilt, hat den Sinn einer statistischen Streuung. Daß sich eine solche Streuung über längere Zeiträume glättet, entspricht der Tatsache, daß die Abweichung des g von f mit steigendem z geringer wird.

Die *bimolekulare* Keimbildung erfolgt mit der Häufigkeit $a M^2$ bezogen auf die gewöhnliche Zeit und mit der Häufigkeit $a M$ bezogen auf z . Die Keimbildungshäufigkeit $a M (h_1)$ vom Zeit-

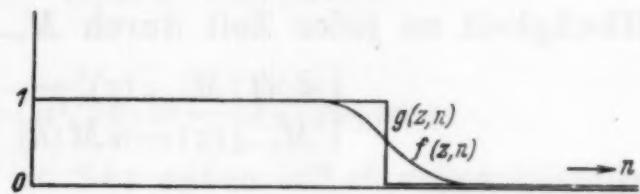


Fig. 1.

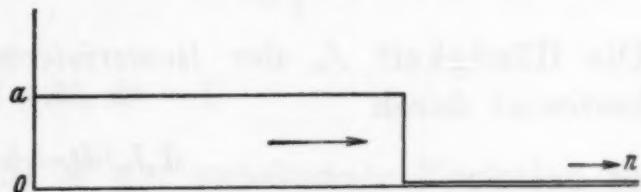


Fig. 2.

²⁾ Wir betrachten n als kontinuierliche Größe. Zwischen $n-1$ und n wird nicht weiter unterschieden. Die Aussagen über Geschwindigkeit usw. beziehen sich durchwegs auf die Eigenzeit.

punkt $z=h_1$ projiziert sich auf den späteren Zeitpunkt $z=h_1+h_2$ als Häufigkeit der Ketten vom Alter (und zugleich der Länge) h_2 . Es gilt somit

$$M_{h_2}(h_1+h_2) = a M(h_1),$$

und allgemein

$$M_n(z) = \begin{cases} a M(z-n) & n < z \\ 0 & n > z. \end{cases} \quad (5)$$

§ 3. Der Ansatz der Isomerisation.

Jetzt ist es leicht, die Isomerisation einzuführen. Die feste Reaktionskonstante der Isomerisation sei b . Dann gilt für die Ketten, die zur Zeit $z=h$ oder $t=t(h)$ gekeimt sind, da ihre Häufigkeit zu jeder Zeit durch $M_{z-h}(z)$ dargestellt wird,

$$\begin{cases} d/dt [M_{z-h}(z)] = -b M_{z-h}(z) \\ M_{z-h}(z) = a M(h) \text{ für } t=t(h). \end{cases} \quad (6)$$

Daraus folgt

$$M_{z-h}(z) = a M(h) e^{-b[t-t(h)]}$$

und allgemein

$$M_n(z) = \begin{cases} a M(z-n) e^{-b t(z) + b t(z-n)} & \dots n < z \\ 0 & \dots n > z \end{cases} \quad (7)$$

Die Häufigkeit J_n der *isomerisierten* Ketten der Länge n wird bestimmt durch

$$\begin{aligned} d J_n / dt &= b M_n, \\ J_n &= \int_0^t b M_n dt = b \int_0^z M_n(z) dz / M(z), \end{aligned}$$

also nach (7) durch

$$J_n = \begin{cases} a b \int_0^z \frac{M(z-n)}{M(z)} e^{-b t(z) + b t(z-n)} dz & \dots n < z \\ 0 & \dots n > z \end{cases} \quad (9)$$

§ 4. Berechnung der Schlußverteilung bei Isomerisation.

Bevor wir weiterrechnen, überlegen wir qualitativ die zu erwartenden Resultate. Wenn auch in der ersten Arbeit bis zum Zeitpunkt $t=\infty$ gerechnet wurde, so ist doch klar, daß die Schlußverteilung bereits in einem endlichen Zeitpunkt t_1 praktisch erreicht ist. Ist nun die Konstante b der Isomerisation so klein, daß $e^{-b t_1}$ noch wenig unter 1 liegt, so erfolgt die Isomerisation im wesentlichen erst nach der Polymerisation, so daß die isomerisierte Schlußverteilung mit der bereits bekannten Schlußver-

teilung der M_n zusammenfällt. In allen anderen Fällen muß sich eine Korrektur zugunsten der kürzeren Ketten ergeben, da die Isomerisation das Wachstum hemmt. Wir halten jedoch im folgenden daran fest, daß die I. erst bei fortgeschrittener Polymerisation großes Ausmaß annimmt, d. h. wir unterwerfen die Konstante b einer gewissen Schranke.

Die Aufzehrung der Grundsubstanz wird durch die Isomerisation naturgemäß verzögert. Dies führt zu einer Abänderung der Funktion $M(z)$, die jedoch bei der geltenden Einschränkung vernachlässigbar ist. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die hier gültige Funktion (2b)

$$M(z) = 1 - 2az - (a/2)z^2 + (a^2/24)z^4$$

sich nur wenig von

$$\cos(\sqrt{a}z) = 1 - (a/2)z^2 + (a^2/24)z^4 - (a^3/720)z^6 + \dots$$

unterscheidet (bei größeren z ist $2az$ neben $a/2z^2$ vernachlässigbar), setzen wir

$$M(z) = \cos(\sqrt{a}z). \quad (10)$$

Zur Stützung dieses Ansatzes sei erwähnt, daß man gerade (10) erhält, wenn man aus der beim Fehlen der Isomerisation gültigen Materialbilanz

$$M + \int_0^\infty n M_n dn = 1$$

unter Zugrundelegung von (5) M als unbekannte Funktion bestimmt. Nach (10) wird

$$z_\infty = \frac{\pi}{2\sqrt{a}}, \quad (11)$$

da die erste positive Nullstelle des Cosinus $\pi/2$ ist.

Da man mit zwei Zeitmaßstäben zugleich nicht rechnen kann, muß t durch z ausgedrückt werden. Es ist

$$t = \int_0^z \frac{dz}{M(z)}. \quad (12)$$

Hier brechen wir die Reihe für M schon beim quadratischen Glied $(a/2)z^2$ ab, ändern jedoch dessen Koeffizienten $a/2$ soweit ab, daß die Nullstelle z_∞ richtig herauskommt:

$$M(z) = 1 - z^2/z_\infty^2 = 1 - (4a/\pi^2)z^2. \quad (13)$$

Dann wird

$$t(z) = \int_0^z \frac{dz}{1 - z^2/z_\infty^2} = \frac{z_\infty}{2} \log \frac{z_\infty + z}{z_\infty - z} = \frac{\pi}{4\sqrt{a}} \log \frac{z_\infty + z}{z_\infty - z}. \quad (14)$$

Die Werte (10) und (14) sind in (9) einzusetzen. Nach (10) ist

$$\begin{aligned} M(z-n) &= \cos(\sqrt{a}n) \cos(\sqrt{a}z) + \sin(\sqrt{a}n) \sin(\sqrt{a}z), \\ \frac{M(z-n)}{M(z)} &= \cos(\sqrt{a}n) + \sin(\sqrt{a}n) \operatorname{tg}(\sqrt{a}z) \\ &= \cos(\sqrt{a}n) + \sin(\sqrt{a}n) \cot(\pi/2 - \sqrt{a}z) \\ &= \cos(\sqrt{a}n) + \sin(\sqrt{a}n) \cot[\sqrt{a}(z_\infty - z)] \end{aligned}$$

und mit Reihenentwicklung des Cotangens

$$\begin{aligned} \frac{M(z-n)}{M(z)} &= \cos(\sqrt{a}n) + \frac{\sin(\sqrt{a}n)}{\sqrt{a}(z_\infty - z)} \\ &\quad - \frac{\sin(\sqrt{a}n)}{3} [\sqrt{a}(z_\infty - z)] - \frac{\sin(\sqrt{a}n)}{45} [\sqrt{a}(z_\infty - z)]^3 - \dots \end{aligned}$$

Nach (14) wird ferner

$$\begin{aligned} t(z-n) &= \frac{\pi}{4\sqrt{a}} \log \frac{z_\infty + z - n}{z_\infty - z + n}, \\ -bt(z) + bt(z-n) &= \frac{\pi b}{4\sqrt{a}} \log \frac{(z_\infty - z)(z_\infty + z - n)}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \end{aligned}$$

und wenn wir schreiben

$$\varepsilon = \frac{\pi}{4} \frac{b}{\sqrt{a}}, \quad (15)$$

gilt

$$e^{-bt + bt(z-n)} = \left[\frac{(z_\infty - z)(z_\infty + z - n)}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \right]^\varepsilon.$$

Somit wird aus (9), wenn wir sogleich für z_∞ rechnen und im folgenden $n < z_\infty$ voraussetzen (anderenfalls ist alles Null),

$$\begin{aligned} J_n(z_\infty) &= ab \cos(\sqrt{a}n) \int_0^{z_\infty} \left[\frac{(z_\infty - z)(z_\infty + z - n)}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \right]^\varepsilon dz \\ &\quad + ab \frac{\sin(\sqrt{a}n)}{\sqrt{a}} \int_0^{z_\infty} \left[\frac{z_\infty + z - n}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \right]^\varepsilon \frac{dz}{(z_\infty - z)^{1-\varepsilon}} \\ &\quad - ab \sin(\sqrt{a}n) \frac{\sqrt{a}}{3} \int_0^{z_\infty} \left[\frac{z_\infty + z - n}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \right]^\varepsilon (z_\infty - z)^{1-\varepsilon} dz \quad (16) \\ &\quad - ab \sin(\sqrt{a}n) \frac{(\sqrt{a})^3}{45} \int_0^{z_\infty} \left[\frac{z_\infty + z - n}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \right]^\varepsilon (z_\infty - z)^{3-\varepsilon} dz \dots \\ &= J_n^{(1)} + J_n^{(2)} + J_n^{(3)} + J_n^{(4)} + \dots \end{aligned}$$

Die Summanden vom dritten an sind wegen der vor die Integrale gesetzten Faktoren \sqrt{a} , $(\sqrt{a})^3 \dots$ vernachlässigbar.

ist $J_n^{(2)}$ ist wegen des Nenners $(z_\infty - z)^{1-\varepsilon}$, der an der oberen Grenze verschwindet, im allgemeinen besonders groß. $J_n^{(1)}$ spielt wegen des $\cos(\sqrt{a}n)$ für die kleinen n eine größere Rolle. Dieser Summand stellt die *Begünstigung der kürzeren Ketten durch die Isomerisation* dar.

Wir untersuchen zunächst den Hauptbestandteil $J_n^{(2)}$. Mit der Substitution

$$z = z_\infty - w \quad (18)$$

wird

$$J_n^{(2)} = b \sqrt{a} \sin(\sqrt{a}n) \int_0^{z_\infty} \left[\frac{2z_\infty - n - w}{(2z_\infty - w)(n + w)} \right]^\varepsilon \frac{dw}{w^{1-\varepsilon}}. \quad (19)$$

Es muß nach den früheren Überlegungen erwartet werden, daß im Grenzfall eines sehr kleinen ε , d. h. eines sehr kleinen b oder langsamer Isomerisation, $J_n^{(2)}$ gleich der alten Schlußverteilung $M_n(z_\infty)$ wird. Denn für verschwindendes b verschwinden die anderen Terme $J_n^{(1)}, J_n^{(3)}, J_n^{(4)} \dots$ infolge des vorgesetzten Faktors (ab) . Der Term $J_n^{(2)}$ aber wird, da die ε -te Potenz der eckigen Klammer in der Grenze 1 ist,

$$\begin{aligned} J_n^{(2)} &= b \sqrt{a} \sin(\sqrt{a}n) \int_0^{z_\infty} \frac{dw}{w^{1-\varepsilon}} = b \sqrt{a} \sin(\sqrt{a}n) \left[\frac{w^\varepsilon}{\varepsilon} \right]_{w=0}^{w=z_\infty} \\ &= (b \sqrt{a}/\varepsilon) \sin(\sqrt{a}n) z_\infty^\varepsilon \end{aligned}$$

und wegen $z_\infty^\varepsilon \doteq 1$, $\varepsilon = \pi b/(4\sqrt{a})$ wird

$$\begin{aligned} J_n^{(2)} &= (4/\pi) a \sin(\sqrt{a}n) = (4/\pi) a \cos(\pi/2 - \sqrt{a}n) \\ &= (4/\pi) a \cos[\sqrt{a}(z_\infty - n)] \\ &= (4/\pi) a [1 - (a/2)(z_\infty - n)^2 + (a^2/24)(z_\infty - n)^4 - \dots] \quad (20) \end{aligned}$$

Dies muß mit der alten Schlußverteilung $M_n(z_\infty)$ verglichen werden, die durch (2b) dargestellt wird. Wenn wir dort $z = z_\infty$ setzen und von $f(z, n)$ zur Stufenfunktion $g(z, n)$ übergehen, wird für $n > z_\infty$ alles Null, ebenso wie $J_n^{(2)}$, und für $n < z_\infty$

$$\begin{aligned} M_n(z_\infty) &= a - (a^2/2)[(z_\infty - n + 2)^2 - 1] \doteq a - (a^2/2), (z_\infty - n)^2 \\ &= a [1 - (a/2), (z_\infty - n)^2] \quad (21) \end{aligned}$$

Der Vergleich von (21) mit (20) zeigt, welcher Grad von Genauigkeit vorliegt.

Nun bestimmen wir $J_n^{(2)}$ für andere als sehr kleine ε , halten jedoch daran fest, daß ε einigermaßen kleiner als 1 sein

soll³⁾. Dann ist $1/w^{1-\varepsilon}$ hauptsächlich in der Nähe der unteren Integrationsgrenze groß, und die ε -te Potenz der eckigen Klammer darf (im ganzen Integrationsgebiet) durch ihren dortigen Wert

$$\left[\frac{2z_\infty - n}{2z_\infty n} \right]^\varepsilon$$

ersetzt werden. Jetzt erhält man $J_n^{(2)}$ einfach, indem man (20) mit diesem Faktor multipliziert. Da infolge $\varepsilon > 0$, $n > 1$

$$\left[\frac{2z_\infty - n}{2z_\infty n} \right]^\varepsilon < 1$$

ist, werden die Häufigkeiten *vermindert*, und dies stellt die *Benachteiligung der großen Kettenlängen durch die Isomerisation* dar. In Anbetracht des Umstandes, daß (20) sich als korrespondierend mit (21) erwiesen hat, die Verteilung (21) aber durch die Stufenfunktion gefälscht ist, dürfen wir es als berechtigt ansehen, wenn wir den obigen Faktor vor die *richtige* Verteilung $M_n(z_\infty)$ setzen, wie sie im wesentlichen durch (2b) dargestellt wird:

$$J_n^{(2)} = \left[\frac{2z_\infty - n}{2z_\infty} \right]^\varepsilon M_n(z_\infty). \quad (22)$$

Nun betrachten wir nochmals den ersten Term $J_n^{(1)}$ von Gleichung (16). Es war

$$J_n^{(1)} = ab \cos(\sqrt{an}) \int_0^{z_\infty} \left[\frac{(z_\infty - z)(z_\infty + z - n)}{(z_\infty + z)(z_\infty - z + n)} \right]^\varepsilon dz. \quad (23)$$

Wir setzen wiederum ε als einigermaßen klein voraus. Der Ausdruck in der eckigen Klammer ist infolge seiner Symmetrie von Eins nicht allzu verschieden, und seine ε -te Potenz darf in erster Näherung gleich 1 gesetzt werden. Dann wird das Integral gleich z_∞ , und es wird

$$J_n^{(1)} = ab z_\infty \cos(\sqrt{an}) = (\pi/2) b \sqrt{a} \cos(\sqrt{an}). \quad (23a)$$

Die genauere Auswertung von (23) bereitet keine besonderen Schwierigkeiten.

Aus Gleichung (16) ergibt sich durch Einsetzen von (22) und (23a)

$$J_n(z_\infty) = \left[\frac{2z_\infty - n}{2z_\infty n} \right]^\varepsilon M_n(z_\infty) + (\pi/2) b \sqrt{a} \cos(\sqrt{an}). \quad (24)$$

³⁾ Man kann mit Hilfe von Formel (10) herleiten, daß ein Wert von b , welcher die zu Beginn von § 4 aufgestellte einschränkende Bedingung erfüllt, stets zu einem $\varepsilon \ll 1$ führt.

§ 5. Die Isomerisation im Falle einer Abhängigkeit von n .

Wenn die Reaktionskonstante b der Isomerisation eine Funktion $b=b(n)$ der Kettenlänge n ist, versagen unsere Formeln. In diesem Fall darf, wenn b durchwegs sehr klein ist, einfach das b der häufigsten Kettenlänge genommen werden, also etwa $b=b(z_\infty)$. Andernfalls kann man etwas exakter folgendermaßen vorgehen: Man bestimmt die Schlußverteilung $J_n(z_\infty)$ als Funktion von b

$$J_n(z_\infty) = J(n, b)$$

und bestimmt die häufigste Kettenlänge dieser Verteilung als Funktion von b

$$n = n(b).$$

Das durch $b=b(n)$ und $n=n(b)$ gebildete System wird nach b aufgelöst. Mit diesem b wird die Schlußverteilung berechnet. Bei diesen Methoden ist natürlich vorausgesetzt, daß die Veränderlichkeit von b nicht sehr groß ist.

Ich bin Herrn Professor MARK für die Anregung dieser Arbeit zum größten Dank verpflichtet.

Liesegang-Phänomen bei der Fällung von Jod in Abwesenheit eines Gels

Von

BINAYENDRA NATH SEN in Kalkutta

(Eingegangen am 2. 9. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 10. 1935)

Es ist die allgemeine Meinung, daß die Gegenwart eines Gels für die Bildung der Liesegang-Ringe notwendig ist. Über die Bildung periodisch auftretender Bänder bei Fällungen ist gleichzeitig kürzlich von MORSE¹, HEDGES², FISCHER und SCHMIDT³, DHAR und MITRA⁴ u. a. berichtet worden. Aber keine Arbeit scheint die Bildung periodischer Ringe bei Jod entweder bei Anwesenheit oder bei Fehlen irgend eines fremden Gels zu behandeln. Es wurde nun in der vorliegenden Abhandlung festgestellt, daß es möglich ist, solche periodische Banden bei der Jodfällung unter geeigneten experimentellen Bedingungen zu erhalten.

Die Reaktion, welche zu diesem Zweck durchgeführt wurde, war die Reduktion von Kaliumjodat mittels arseniger Säure. Wenn die Konzentration der arsenigen Säure im flüssigen Reaktionsgemisch hoch ist, so erscheint das durch die Reaktion in Freiheit gesetzte Jod nicht in Form einer Fällung, sondern die Lösung färbt sich braun. Sobald aber die Konzentration von Kaliumjodat in Lösung relativ groß ist, so erscheint das in Freiheit gesetzte Jod in Form eines samtenen braunen Niederschlages. Diese Fällung kann, wie gefunden wurde, so ausgeführt werden, daß sich das Jod in periodischen Ringen absetzt, wenn gleichzeitig im Medium Kalziumchlorid zugegen ist und der Versuch in Röhren mit engen Öffnungen ausgeführt wird. Experimente wurden auch in Proberöhren, wie man sie bei der stufenweisen Fällung verwendet, ausgeführt, jedoch ohne Erfolg. Dies kann auf Grund der experimentellen Beobachtungen von LLOYD und

¹ MORSE, J. physic. Chem. **34** (1930) 1554.

² HEDGES, J. chem. Soc. London **1929**, 2779.

³ FISCHER und SCHMIDT, Rocz. Chem. Zbl. **6** (1926) 404.

⁴ DHAR und MITRA, Nature **761** (1932), May 21.

MORAVEK⁵ erklärt werden, die behaupten, daß die räumliche Anordnung im Innern bei der Bildung der Liesegang-Ringe eine große Rolle spielt.

Enge Röhren mit kleiner Öffnung und einem Durchmesser von 5 cm, die einseitig geschlossen waren, wurden bei den Versuchen verwendet. 2 cm³ einer gesättigten Lösung von Kaliumjodat wurden in eine solche Röhre eingefügt und dann 1 cm³ einer 7,5 % igen Kalziumchloridlösung dazugegeben. 1 cm³ einer 0,06 bis 0,08 % arsenigen Säurelösung wurde zunächst in die Röhre zufließen gelassen und die Mischung mittels eines dünnen Glasstabes gut durchgerührt. Das Rohr wurde dann in ein Bad mit einer Temperatur von 32° eingesetzt. Nach einer Periode einer Induktion⁶ begann Jod durch Reduktion des Jodates durch arsenige Säure auszufallen. Es trat eine schwach gelbe Färbung an der Oberfläche der Flüssigkeit auf, die später in eine braune samtene Fällung von Jod überging, welche sich abzusetzen begann. Langsam vermehrte sich der Niederschlag und die braune zylindrische Masse des Niederschlages senkte sich langsam in der Röhre und führte an seinem unteren Ende eine gelbe Zone von Jod mit sich. Nach einem Abstand von ungefähr 8 cm hörte die Masse der Fällung auf, sich zu einem Klumpen zusammenzuballen und sich zu senken und es blieb dort nur eine gelb gefärbte Lösung von Jod. In diesem Zustand begann die braune Masse der Fällung sich in Form von Ringen aufzuteilen und man erkannte 6 Ringe. Diese Ringe waren jedoch nur für ungefähr 5 Minuten stabil. Nach dieser Zeit fielen sie in sich zusammen. Die ganze Masse der Fällung ging zu Boden, indem sie etwas ausgefallenes Jod an der Röhrenwandung zurückließ. Die gesamte Jodfällung erschien am Boden der Röhre ungefähr eine halbe Stunde nach Herstellung der Lösung.

Bei Abwesenheit eines Elektrolyten jedoch erschien das Jod zuerst an der Oberfläche in Form einer dicken, schwarzbraunen Masse, die sich langsam abzusetzen begann. Nach kurzer Zeit begannen Streifen in einer Zickzackform abwärts zu gehen, bis sie den Boden des Rohres berührten, wo sie dann zusammenliefen. Mit denselben Konzentrationen und demselben Verhältnis der reagierenden Stoffe wuchs die Zahl solcher Strömungen, wenn

⁵ LLOYD und MORAVEK, J. physic. Chem. 36 (1931) 1514.

⁶ DHAR und SANYAL, Z. anorg. allg. Chem. 139 (1924) 161.

die Versuche in Proberöhren ausgeführt wurden. Es ist von Interesse, zu bemerken, daß die Konzentration des Elektrolyten einen großen Einfluß auf die Zahl und Erkennbarkeit der periodischen Banden hat und die größte Anzahl der best erkennbaren Ringe im Bereich der angeführten Konzentrationen erhalten wurde.

Das Anwachsen der Temperatur innerhalb gewisser Grenzen, wo Jod flüssig ist, macht die Ringe schwach undeutlich und von kürzerer Dauer, ohne daß gleichzeitig ihre Anzahl sich vergrößert.

Über Anomalien bei der Beugung schneller Elektronen

Von

H. MARK und H. MOTZ in Wien

(Mit 7 Textfiguren.)

(Eingegangen am 18. 9. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. 10. 1935.)

In den letzten Jahren sind eine große Reihe von Untersuchungen über die Elektronenbeugung an verschiedenen Objekten veröffentlicht worden, welche zu Rückschlüssen über die Struktur der beugenden Objekte verwendet worden sind¹. Übersieht man die Gesamtheit der erhaltenen Resultate, dann fällt es auf, daß eine gewisse Gruppe von ihnen durchaus in Übereinstimmung steht mit den Ergebnissen, die man bei der Untersuchung der gleichen Objekte mit Hilfe von Röntgenstrahlen erhalten hat². Abweichungen in den direkt erhältlichen Diagrammen haben ihren Grund in dem verschiedenen Charakter des Beugungsvorganges und sind in jeder Richtung verständlich und zu übersehen³. Eine gewisse Anzahl von Ergebnissen jedoch steht mit der röntgenographischen Erfahrung in Widerspruch⁴. Gelegentlich zeigen sich Interferenzen, welche mit Röntgenstrahlen nicht erhalten werden können und zu anderen Schlüssen über den Aufbau der untersuchten Objekte führen. Diese unerklärlichen Interferenzen haben lange Zeit hindurch Anlaß zu lebhaften Diskussionen gegeben und ihr Zustandekommen ist in zahlreichen Fällen bis heute noch nicht geklärt. In der vorliegenden Arbeit soll im Anschluß an verschiedene kürzlich erschienene Publikationen⁵ auf einen Punkt hingewiesen werden, der in einigen Fällen sicherlich die Ursache für die erwähnte Nichtübereinstimmung bildet und der sich vielleicht auch

¹ H. MARK und R. WIERL, Fortschritte der Chem. Physik. Hergg. von EUCKEN, 21 Bd. (1932).

² F. KIRCHNER, Ergebnisse der exakten Naturwiss. 11 (1932) 64.

³ F. KIRCHNER und H. RAETHER, Physik. Z. 30 (1932) 510.

⁴ J. HENGSTENBERG und K. WOLF, Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys. Bd. 6, Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie S. 201, G. J. FINCH, A. G. QUARREL, H. WILMAN, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1127.

⁵ J. J. TRILLAT und H. MOTZ, C. R. Acad. Sci. Paris 200 (1935) 1299.

in anderen Fällen als Erklärungsmöglichkeit bewähren wird. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß häufig geringe Mengen von Verunreinigungen das Elektronendiagramm ganz entscheidend beeinflussen und zu dem Auftreten der genannten Interferenzen führen⁶. Am eingehendsten sind in dieser Richtung die Diagramme der hochpolymeren Stoffe untersucht worden, es möge daher mit ihrer Beschreibung und mit der Schilderung der an ihnen vorgenommenen Untersuchungen begonnen werden.

1. Anomale Elektronenbeugungsbilder hochpolymerer Stoffe.

Mit raschen Elektronen haben G. B. THOMSON und REID, später DAUVILLIER, KIRCHNER, TRILLAT, TAYLOR-JONES und NATTA sowie die Verfasser⁷ Untersuchungen an den verschiedensten hochpolymeren Stoffen durchgeführt, wobei festgestellt wurde, daß dünne Filme von Trinitro- und Triazetyl-Zellulose — unmittelbar nach ihrer Herstellung mit raschen Elektronen bei senkrechter Einstrahlung untersucht — „amorphe“ Diagramme ergeben, wobei mit zunehmendem Alter der Präparate allmählich immer deutlichere Interferenzerscheinungen auftreten, bis schließlich ein Punkt-diagramm entsteht, wie man es von einem Einkristall erhält. Neigt man die Filme gegen den Primärstrahl, so ergeben sich Bänder von leuchtenden Punkten, deren Abstand sich mit dem Neigungswinkel ändert. Wir haben nun versucht, diese punktreichen und außerordentlich scharfen Diagramme zu einer Strukturbestimmung der Trinitro- bzw. Triazetyl-Zellulose zu verwenden. Obwohl eine große Reihe möglicher Strukturen durchdiskutiert und die diesbezüglichen Rechnungen hinsichtlich Lage und Intensität der Interferenzen durchgeführt wurden, gelang es in keiner Weise, ein irgendwie mit den sonstigen Kenntnissen übereinstimmendes Strukturbild zu erhalten, nicht einmal in bezug auf die bloßen Dimensionen des Elementarkörpers. Bei der Auswertung der mit senkrechter Inzidenz erhaltenen Diagramme ergibt sich, daß die Elektronen von dem Film durch ein ebenes rechtwinkeliges Gitter mit den Kanten

$$a_1 = 4.7 \quad a_2 = 7.2$$

⁶ H. MARK, H. MOTZ, J. J. TRILLAT, Naturwiss. 23 (1935) 319.

⁷ A. DAUVILLIER, C. R. Acad. Sci. Paris 191 (1930) 708; F. KIRCHNER, Naturwiss. 18 (1930) 706; 19 (1931) 463; E. TAYLOR-JONES, Philos. Mag. 16 (1933) 793; 16 (1933) 953. — G. NATTA, G. Chim. ind. appl. 16 (1934) 285. — H. MARK und J. J. TRILLAT, Erg. tech. Röntgenk. 4 (1934) 69.

gebeugt werden. Die Figur 1, welche ein solches Punktdiagramm wiedergibt, zeigt direkt das reziproke eines solchen Gitters. Aus den schiefen Diagrammen ließen sich Schlüsse über die Identitätsperiode bzw. den Netzebenenabstand senkrecht zur Filmebene ziehen und man gelangte zu einer Elementarzelle, welche mit dem Molekulargewicht und der Dichte der untersuchten Substanzen in keiner Weise in Einklang zu bringen war.

Als zweiter bemerkenswerter Umstand ergab sich die bereits von J. J. TRILLAT⁸ und G. NATTA⁹ beobachtete Tatsache, daß die Diagramme von Trinitro-, Triazetyl-, Tripropionyl- und Tributyl-Zellulose vollkommen identisch waren. G. NATTA hat dann in einer Untersuchung zahlreicher organischer Polymere gezeigt, daß fast alle bei der Untersuchung mit Elektronen nach einer gewissen Alterungsperiode intensive Punktdiagramme ergeben, die mit den oben geschilderten übereinstimmen.

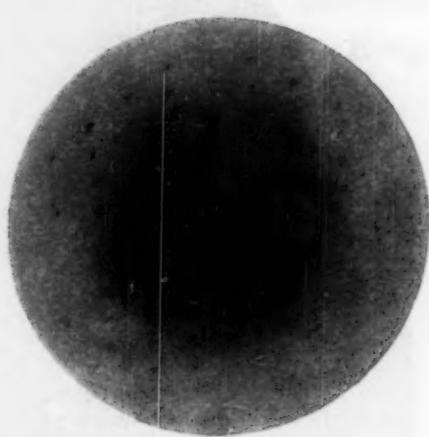


Fig. 1.

Schließlich mußte es auffallen, daß das beschriebene Punktdiagramm der hochpolymeren Stoffe außerordentliche Ähnlichkeit mit dem zuerst von TRILLAT und TH. v. HIRSCH¹⁰ eingehend untersuchten Paraffindiagramm zeigt.

Alle diese Umstände erweckten den Verdacht, als ob es sich bei dem erwähnten, allen hochpolymeren Stoffen gemeinsamen Punktdiagramm um die Beugungerscheinung einer Verunreinigung handle, eine Ansicht, die zum ersten Mal von H. MARK ausgesprochen wurde und deren Prüfung in einer Reihe neuerer Untersuchungen sowohl von H. MOTZ und J. J. TRILLAT, als auch von G. NATTA in sorgfältigster Weise erfolgte. Im Folgenden sollen die Versuche wiedergegeben werden, die uns sowie NATTA und TRILLAT zu der Überzeugung geführt haben, daß es sich im Falle der Hochpolymeren sicher, im Falle von Metalluntersuchungen häufig um Punktdiagramme fettartiger Verunreinigungen handelt, deren Auftreten nur durch die Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln vermieden werden kann.

⁸ J. J. TRILLAT, C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 1025.

⁹ G. NATTA, loc. cit.

¹⁰ J. J. TRILLAT und TH. v. HIRSCH, J. de Phys. Sér. VII **4** (1933) 38–43.

2. Versuche über das Auftreten und Verschwinden der anomalen Diagramme.

a) Ein Film von Trinitro- oder Triazetyl-Zellulose, der ein Punkt- oder Ringdiagramm gibt, wird mit Elektronen von 20—30000 V senkrecht durchstrahlt. Man beobachtet auf dem Leuchtschirm eines der in Figur 1, 2, 3 wiedergegebenen Dia-

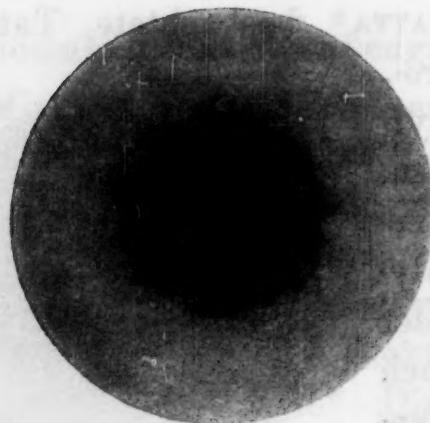


Fig. 2.

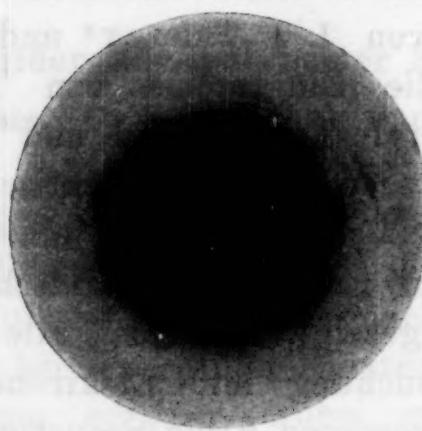


Fig. 3.

gramme. Wenn man das Präparat eine Zeitlang dem Elektronenstrahl aussetzt, ohne es seitlich zu verschieben, bemerkt man, daß das Diagramm allmählich an Intensität verliert. Nach 10 Minuten sind die intensiven Interferenzpunkte verschwunden und an ihrer Stelle beobachtet man nur einige verwaschene Ringe, wie man sie sonst an frischen Filmen zu finden pflegt. Setzt man die Durchstrahlung fort, so ändert sich hieran nichts mehr. Dieses Ergebnis kann man so deuten, daß die ursprünglichen Punktdiagramme der Filme von einer leicht schmelzbaren oder leicht flüchtigen Substanz herrühren, die unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung allmählich verschwindet. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Behandlung die Filme selbst durchaus intakt bleiben.

b) Zur Prüfung dieser Annahme haben wir versucht, die zu durchstrahlenden Präparate mit Äther oder Benzol zu waschen. Angesichts der geringen Dicke ($2-5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$) ist dies eine sehr heikle Operation und führt meist zum Zerreissen der Filme. Einige Male glückte es trotzdem, den Film zu erhalten, der, so gleich nach dem Waschen durchstrahlt, ein Ringdiagramm ergab, das von dem obigen durchaus verschieden ist (Figur 4). Die wichtigsten Netzebenenabstände dieses Diagramms sind

$$d_1 = 3.14 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 2.74 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 1.58 \text{ \AA}$$

Kürzlich hat G. NATTA gezeigt, daß man bei besonders vorsichtigem Arbeiten Zellulosefilme erhalten kann, die dieses Diagramm von Anfang an zeigen. Er nimmt an, daß es sich hier um die wahren Nitro- bzw. Azetyl-Zellulose-Diagramme handelt, die mit den Röntgendiagrammen dieser Substanzen in befriedigender Übereinstimmung stehen. Wie immer dieses neue Ringdiagramm auch zu deuten sei, das Verschwinden der Punktdiagramme nach dem Waschen zeigt jedenfalls, daß sie einer Oberflächenschicht zu verdanken sind, welche bei Behandlung mit Äther oder Benzol verschwindet.

Es mag hier noch besonders bemerkt werden, daß die verschiedenen Hochpolymeren das erwähnte Punktdiagramm in verschiedener Intensität zeigen und manche — wie z. B. der natürliche Kautschuk — fast von ihm frei sind. Gedehnte dünne Kautschukfilme zeigen meist nur das vom Kautschuk herrührende, mit den röntgenographischen Ergebnissen aufs beste übereinstimmende Faserdiagramm¹¹. Bei diesen Stoffen begünstigt offenbar die Oberfläche nicht die Ausbildung großer kristalliner Bereiche der vorhandenen fettartigen Verunreinigungen.

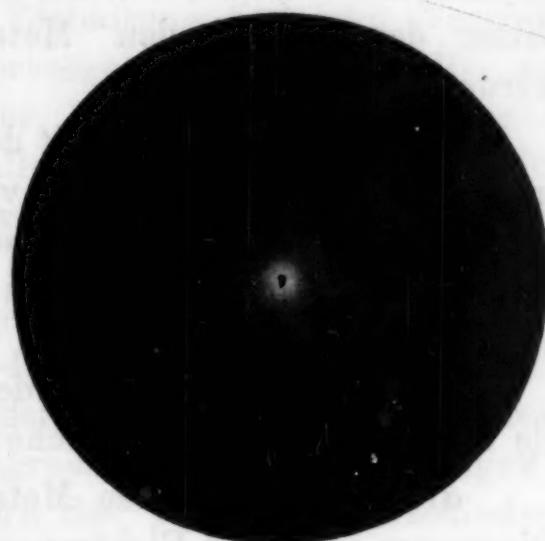


Fig. 4.

3. Anomale Elektronendiagramme an Metallfilmen.

Nicht nur Filme aus hochpolymeren Präparaten, sondern auch Metallfolien von entsprechend geringer Dicke zeigen mehr oder weniger deutlich das erwähnte Punktdiagramm. Es wurden Filme von Au, Pt, Ag, Al und Ni der verschiedensten Provenienz untersucht und es zeigt sich, daß besonders bei alten Präparaten

¹¹ H. MOTZ, Akad. Wiss. Wien, Akad. Anz. 16, S.-B. math.-naturw. Kl. 14. Juni 1934. — J. J. TRILLAT und H. MOTZ, C. R. Acad. Sci. Paris 198 (1934) 2147.

das erwähnte Punktdiagramm intensiv auftrat. Gelegentlich erhält man aber auch an frisch hergestellten Folien die charakteristischen punktförmigen Interferenzerscheinungen. Hierbei war es gleichgültig, ob die Folien gewalzt, elektrolytisch niedergeschlagen, gehämmert oder kathodisch zerstäubt waren. Ebenso zeigte die Orientierung der Kristallite in der Metallfolie keinen Einfluß auf diese zusätzlichen Interferenzen. Gelegentlich erhält man scharfe Einkristalldiagramme, gelegentlich mehr oder weniger homogen geschwärzte Interferenzkreise. Ihrer Lage und Intensität nach erwiesen sich diese zusätzlichen Interferenzen als identisch mit den bei der Zellulose und den übrigen Hochpolymeren beschriebenen und konnten in keiner Weise mit dem Gitter der betreffenden Metallfolien in Einklang gebracht werden.

Das Auftreten nicht mit dem Metallgitter übereinstimmender Interferenzen ist bereits von verschiedenen Autoren festgestellt worden und hat zu einer Reihe von Erklärungsversuchen¹² geführt, denen wir nun noch die Annahme einer Verunreinigung hinzufügen möchten.

Besonders bestärkt wurden wir in dieser Meinung durch die beiden folgenden Versuche:

a) Wenn man einen Metallfilm, der ein intensives anomales Diagramm zeigt, mit Elektronen untersucht und während mehrerer Minuten einer genügend intensiven Bestrahlung aussetzt, so findet man, daß die anomalen Interferenzen an der durchstrahlten Stelle allmählich schwächer werden und schließlich ganz verschwinden. Das Metalldiagramm hingegen ändert seine Intensität nicht. Die Erscheinung läßt sich bequem am Fluoreszenzschild beobachten und durch eine Serie von Photographien objektiv verfolgen.

b) Es kann bei sehr vorsichtiger Behandlung gelingen, einen Metallfilm mit Benzol oder Äther so zu waschen, daß die zusätzlichen Interferenzen völlig verschwinden, während das Metalldiagramm gänzlich unverändert bleibt.

Beide Versuche sprechen für die Annahme, daß auf der Oberfläche der Folien eine dünne Schicht einer leicht schmelzbaren oder leicht flüchtigen Substanz im orientierten Zustand vorhanden ist, welche sich in den genannten Flüssigkeiten löst und im kristallisierten Zustand ein Elektronenbeugungsbild liefert.

¹² G. J. FINCH, A. G. QUARREL, H. WILMAN, loc. cit.

Es mag hinzugefügt werden, daß diese Versuche an verschiedenen Elektronenbeugungsapparaturen und in verschiedenen Laboratorien (Besançon, Pavia, Wien) übereinstimmende Ergebnisse liefern.

4. Künstliche Ablagerung dünner Fettschichten auf Metallfilmen.

Zur weiteren Aufklärung der Erscheinung wurde versucht, die Substanz, welche für das Auftreten der zusätzlichen Diagramme verantwortlich ist, zu identifizieren.

Hiezu war zunächst die Herstellung absolut reiner, die zusätzlichen Diagramme nicht zeigender Folien notwendig. Es ist dies, wie die Erfahrung gezeigt hat, eine schwierige und langwierige Arbeit, die aber schließlich bei Einhaltung äußerster Vorsichtsmaßregeln gelang. Besonders hervorgehoben sei, daß die sorgfältigste Reinigung aller Behälter, Pinzetten und sonstiger Geräte, wiederholtes Destillieren aller verwendeten Lösungsmittel, völliges Vermeiden jeglicher Berührung (Finger, Atem), Arbeiten mit Gummihandschuhen etc. für das Erhalten reiner Folien durchaus notwendig ist. Schließlich gelang es aber bei entsprechender Vorsicht, Goldblättchen von $3-4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ Dicke in reproduzierbarer Weise zu erhalten, die bei der Untersuchung mit Elektronen keine Spur des zusätzlichen Diagramms ergeben (vgl. Figur 5). Dies ließ sich beim Durchmustern des Films in verschiedenen Richtungen am Fluoreszenzschild sowie durch die Herstellung zahlreicher Photographien erweisen.

Auf solche Filme haben wir nun verschiedene Verunreinigungen aufgebracht, wobei wir uns von der Ähnlichkeit der zusätzlichen Interferenzen mit den Diagrammen der Paraffine und Fettsäuren leiten ließen. In der Tat sind fettartige Körper in jedem Laboratorium und an jeder Apparatur in mehr oder weniger großer Menge vorhanden (Hahnfett, Kitt, Wachse, von den Fingern und Werkzeugen herrührende Fettspuren etc.) und man kennt ihre Fähigkeit, sich auf den verschiedensten Unterlagen rasch auszubreiten und dünne Filme von orientierten Molekülen zu liefern, aus den zahlreichen einschlägigen Arbeiten von J. J. TRILLAT¹³. Daher schien es naheliegend, zu vermuten, daß die zusätzlichen Interferenzen von derartigen Fettkörpern herrühren und die Verunreinigung der Goldfilme erfolgte daher zunächst durch Vertreter dieser Körperklasse.

¹³ J. J. TRILLAT, Ann. de Phys. X^e Sér. Tome VI Juill.-Aout 1926. — J. J. TRILLAT, J. de Phys. Janv. 1929.

a) Paraffinschichten. Hat man einen Goldfilm vor sich, dessen Reinheit durch entsprechende Elektronenbeugungsversuche festgestellt ist, so bringt man auf ihn einen Tropfen Äther, in dem eine sehr kleine Menge festen Paraffins gelöst ist. Dieser Tropfen wurde einer Lösung entnommen, deren Konzentration so eingestellt worden war, daß er, auf dem Goldfilm gleichförmig

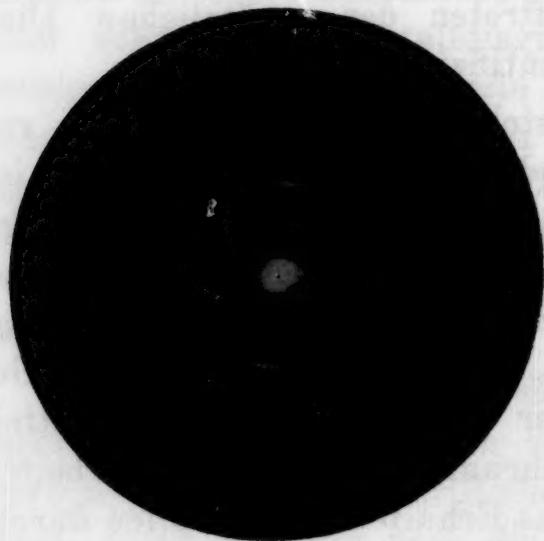


Fig. 5.

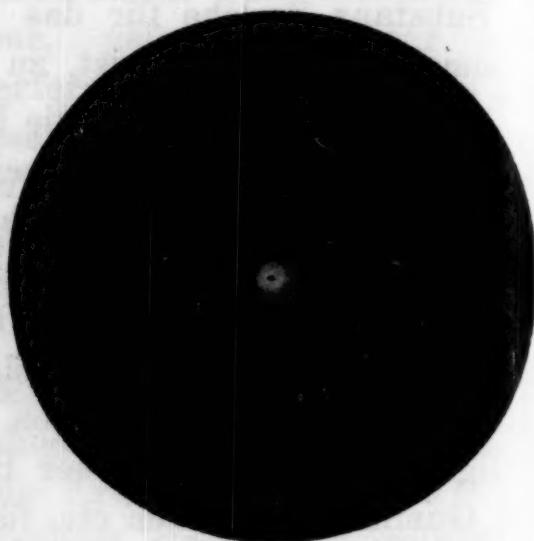


Fig. 6.

ausgebreitet, eine Paraffinschicht von 70—80 Å Dicke zu bilden fähig war. Die Kettenlänge der verwendeten Paraffinfraktion (F. P. 55°) besaß ihren Mittelwert bei etwa 40 Å, so daß man die Ausbildung einer zwei Moleküle dicken Schicht erwarten konnte. Nach Aufbringung des Tropfens und Verdunsten des Äthers wurde der Film sofort mit Elektronen von 40 KV beobachtet und ergab sogleich Diagramme, die den oben beschriebenen völlig analog sind (vgl. Figur 6). Die Durchmesser der Ringe sind mit denen der außerordentlichen Metallfilme genau in Übereinstimmung, ebenso mit denen, die von Zellulose oder anderen Filmen stammen. Die intensivsten Ringe ergaben Netzebenenabstände von

$$d_1 = 4.10$$

$$d_2 = 3.70$$

$$d_3 = 2.50$$

Oft bemerkt man, daß die zusätzlichen Interferenzen körnige Struktur haben, während die Metallinterferenzen aus kontinuierlich geschwärzten Kreisen bestehen. Wenn man dickere Paraffinschichten aufträgt, indem man z. B. mehrere Tropfen der erwähnten Lösung oder einen Tropfen einer konzentrierten Lösung

aufbringt, nehmen die zusätzlichen Ringe an Intensität beträchtlich zu.

b) **Oktadekan $C_{18}H_{38}$** . Wir haben den reinen gesättigten Kohlenwasserstoff auf reine Goldfolien aufgebracht. Es erscheint kein zusätzliches Diagramm, auch nicht wenn in konzentrierter Lösung gearbeitet wird. Da der Schmelzpunkt dieser Substanz bei 29° liegt, ist es wahrscheinlich, daß die aufgebrachte dünne Schichte unter dem Einfluß der Elektronen sofort schmilzt und nicht zu Interferenzerscheinungen Anlaß gibt.

c) **Stearinsäure $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ und Tristearin $(C_{18}H_{35}O_2)_3C_3H_5$** liefern schwächere und unschärfere Diagramme als gleich dicke Paraffinschichten. Die Messungen der Ringdurchmesser geben Netzebenenabstände von 4.1 und 3.6 \AA in guter Übereinstimmung mit den stärksten Röntgeninterferenzen, die nach TRILLAT 4.1 und 3.7 \AA betragen.

d) **Cerylalkohol $CH_3-(CH_2)_{25}-CH_2OH$** liefert bei gleichem Ringdurchmesser ein intensiveres Diagramm.

Tabelle 1.

Röntgenstrahlen

Paraffine	4.20	3.80	3.00	2.50
Stearinsäure	4.25	3.85	3.00	2.50

Elektronen

Bienenwachs auf

Gold 4.14 3.67 2.92 2.42 2.35 2.17 2.00 1.87 1.74 1.59

Paraffin auf Gold 4.14 3.67 2.92

Fettsäuren auf Gold 4.10 3.64

Paraffin (Film auf

Wasser hergestellt) 4.14 3.75 2.95 2.48 2.35 2.21 2.03 1.87 1.79 1.60

Azetyl- oder Nitro-

zellulose 4.10 3.60 2.90 2.50 2.32 2.20 2.05 1.86 1.76 1.60

Meßgenauigkeit 2 %. Für Röntgenstrahlen sind nur die intensivsten Ringe angegeben.

e) **Bienenwachs** gibt in einer Schichtdicke von $70-80 \text{ \AA}$ Diagramme mit zahlreichen Ringen (Figur 7), die genaue Messungen gestatten. Die Netzebenenabstände, die mit den verschiedenen, auf Gold aufgebrachten Substanzen in dieser Weise erhalten worden sind, findet man in Tabelle 1 zusammengestellt. Hier sind auch

zum Vergleich die aus den Elektronendiagrammen reiner Paraffine sowie die von Nitro- und Azetyl-Zellulose erhaltenen Interferenzen mit aufgenommen. Ein Überblick über die Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung der Netzebenenabstände eine vollkommene ist, wozu noch eine ebenso weitgehende Übereinstimmung in den Intensitäten hinzukommt.

f) Sebazinsäure $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ und *Ölsäure* $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ geben beide bei normaler Temperatur keine Diagramme.



Fig. 7.

Neben den langkettigen Molekülen der aliphatischen Fettkörper wurden noch einige andere organische Substanzen auf Goldfilme gebracht und die entstehenden Diagramme untersucht. Meist treten zusätzliche Interferenzen hiebei nicht auf. Wenn aber, wie z. B. beim Cholesterin, doch anomale Punkte beobachtet werden können, dann sind die Diagramme mit den obigen nicht

identisch. Cholesterin liefert einen ziemlich diffusen Ring, der einem Netzebenenabstand von 5.35 \AA° entspricht.

Auf Grund der beschriebenen Versuche möchten wir die Meinung aussprechen, daß die zusätzlichen Interferenzpunkte auf den Diagrammen von Metallen und hochpolymeren Substanzen dem Vorhandensein geringer Spuren fettartiger Körper zuzuschreiben ist, die aus langgestreckten Kohlenwasserstoffmolekülen bestehen.

Es möge hinzugefügt werden, daß die Elektronenbeugungsmethode Spuren solcher Körper festzustellen gestattet, die durch keine andere chemische oder physikalische Methode aufgefunden werden können. Desgleichen ermöglicht sie, die allmähliche Ausbildung orientierter Oberflächenschichten entweder direkt am Leuchtschirm oder durch aufeinanderfolgende Aufnahmen gewissermaßen kinematographisch zu verfolgen. In beiden Richtungen werden unsere Untersuchungen über dieses Thema fortgesetzt.

Ferner soll noch hervorgehoben werden, daß die physikalische und chemische Natur des Trägerfilms von beträchtlichem Einfluß auf die Vollkommenheit der Orientierung der langkettigen

Moleküle ist und daß auch die Geschwindigkeit, mit der sich eine geordnete Schicht bildet, bei verschiedenen Trägerfilmen durchaus verschieden sein kann. Aliphatische Verbindungen mit endständigen Methylgruppen zeigen eine Tendenz zur raschen Ausbreitung und völligen Orientierung auf hydroxylfreien Substanzen. Dies ist der Grund, daß Paraffine oder Fettsäureester auf Metallen so ausgezeichnete anomale Diagramme liefern, und zwar auch dann, wenn ihre Schichtdicke gering ist. Hingegen ist aus den zahlreichen Untersuchungen von LANGMUIR und ADAM bekannt, daß sich die gleichen Stoffe auf Wasser nicht oder nur sehr schwierig spreiten lassen.

Im Gegensatz hiezu breiten sich Moleküle mit aktiven Gruppen — OH, NH₂, COOH usw. — leicht auf Wasser aus, während sie die Tendenz haben, auf metallischen Oberflächen mit der Unterlage unter Salzbildung zu reagieren, was je nach der Struktur des aufgebrachten Moleküls zur Ausbildung oder Nichtausbildung wohlgeordneter Filme führen kann.

Zusammenfassung.

1. Es werden die normalen Beugungerscheinungen schneller Elektronen an organischen und metallischen Filmen beschrieben und das Verhalten dieses Diagrammes unter verschiedenen Bedingungen diskutiert.

2. Als Ursache für die zusätzlichen Interferenzen wird auf Grund zahlreicher Versuche das spurenweise Vorhandensein fettartiger Verunreinigungen angegeben und das Verhalten langkettiger Moleküle auf den genannten Filmen diskutiert.

Über Derivate des Phenyläthers

II. Monoaldehyde¹

von

G. LOCK und F. H. KEMPTER

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. 9. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Bis vor kurzem war an Aldehyden des Phenyläthers nur das para-Derivat, welches GATTERMANN² aus Phenyläther nach seiner Blausäuremethode erhielt, bekannt. Erst seit sich HARRINGTON³ zur Synthese des Thyroxins des *p*-Methoxy-phenyläther-*p*'-aldehydes bediente, setzte eine intensivere Bearbeitung von Methoxy-phenyläther-*p*-aldehyden ein^{4, 5}, von denen einige auch als Abbauprodukte von Alkaloiden, z. B. des Oxy-acanthins erhalten wurden⁵. Außer Methoxy-phenyläther-aldehyden waren jüngst auch noch einige Nitrophenyläther-aldehyde durch Kupplung von Oxyaldehyden mit Halogen-nitrobenzolen bekannt geworden^{6, 7}. Dagegen waren die nicht substituierten ortho- und meta-Phenyläther-aldehyde bisher nicht dargestellt und der von GATTERMANN beschriebene *p*-Phenyläther-aldehyd war nur wenig untersucht worden.

Im Folgenden wurden die drei Monoaldehyde des Phenyläthers z. T. nach verschiedenen Methoden hergestellt und näher untersucht. Von Derivaten des *o*-Phenyläther-aldehydes waren nur zwei bekannt, das 2'-Nitro- und das 4'-Nitro-Derivat¹. Die Darstellung des *o*-Phenyläther-aldehydes wurde auf zwei Wegen durchgeführt, erstens aus der leicht zugänglichen Carbonsäure über das Säurechlorid durch katalytische Reduktion nach ROSEN-

¹ I. Mitteilung: Mono-Nitro-, Amino- und Oxy-Derivate, Mh. Chem. 55 (1930) 167 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 83.

² Liebigs Ann. Chem. 357 (1907) 363.

³ HARRINGTON und BARGER, Chem. Zbl. II, 1926, 245.

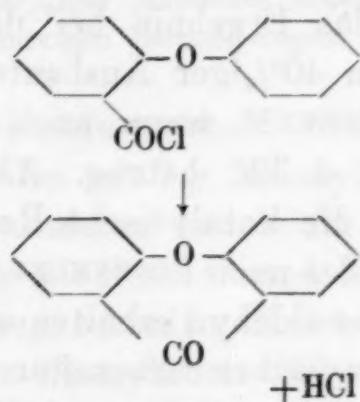
⁴ STÖHR, Chem. Zbl. II (1931) 2721; SCHENK, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 1435.

⁵ v. BRUCHHAUSEN und GSACKE, Chem. Zbl. I, 1931, 2761; KONDO und YANO, Liebigs Ann. Chem. 497 (1932) 90.

⁶ SUTER und OSBURN, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 1566; BRADY und BODGER, J. chem. Soc. London, 1932, 952.

⁷ BREWSTER und STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 117.

MUND⁸ und zweitens aus dem oben erwähnten 4'-Nitro-2-formyl-phenyläther⁷. Die Darstellung des Säurechlorides aus der *o*-Phenyläther-carbonsäure mit Phosphor-pentachlorid ergab bei der Vakuumdestillation fast quantitativ ein bei 12 *mm* bei 192° siedendes und bei 174° schmelzendes, in gelben Nadeln kristallisierendes Destillat, welches sich als Xanthon erwies⁹. Es wurde daher die Darstellung des Säurechlorides mit Thionylchlorid versucht, da hiebei nur leicht entfernbare, gasförmige Nebenprodukte entstehen, doch wurde auch hier bei der folgenden Hochvakuumdestillation nur Xanthon erhalten, obwohl die Badtemperatur nur 110° betrug. *o*-Phenyläther-carbonsäurechlorid, dessen Bildung bei dieser Reaktion durch die Umsetzung mit Ammoniak zu *o*-Phenyl-



äther-carbonsäureamid sichergestellt war, spaltete also schon bei Temperaturen unter 110° unter Xanthon-Bildung Chlorwasserstoff ab. Es wurde daher das undestillierte Reaktionsprodukt direkt der katalytischen Reduktion unterworfen, wodurch, wenn auch nur in untergeordnetem Maße, *o*-Phenyläther-aldehyd als helles Öl vom Sdp.₁₂: 170° erhalten wurde, welches ein Phenylhydrazon und ein Anil gab. Auch hier war als Hauptprodukt der Reaktion Xanthon gebildet worden. Es schien unter diesen Bedingungen die Xanthon-Bildung rascher zu verlaufen als die katalytische Reduktion. Der zweite Weg zur Darstellung des *o*-Phenyläther-aldehydes führte von dem aus Salicylaldehydkalium und *p*-Chlor-nitrobenzol⁷ leicht erhältlichen *p*'-Nitro-phenyläther-*o*-aldehyd aus durch Reduktion und Eliminierung der Amino-gruppe. Der freie Amino-phenyläther-aldehyd konnte nicht gefaßt werden, da bei der Aufarbeitung Verharzung eintrat. Es wurde daher in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und anschließend daran diazotiert und verkocht. *o*-Phenyläther-aldehyd oxydierte sich leicht an der Luft oder mit

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 51 (1918) 585.

⁹ ARBENZ, Liebigs Ann. Chem. 257 (1890) 76.

Silberoxyd zur *o*-Phenyläther-carbonsäure; ebenso führte auch die Disproportionierung mit Kalilauge zu *o*-Phenyläther-carbonsäure, neben *o*-Phenyläther-alkohol.

Verbindungen mit metaständiger Formylgruppe waren bisher ebenfalls nur in Form eines Dinitroderivates⁶ und zweier Methoxy-dialdehyde (2-Methoxy-5,4'-diformyl-phenyläther⁵ und 2,2'-Dimethoxy-5,5'-diformyl-phenyläther¹⁰) bekannt. Die Darstellung von *m*-Phenyläther-aldehyd wurde auf drei Wegen versucht. Die Oxydation des *m*-Methyl-phenyläthers mit Chromylchlorid nach ETARD¹¹ gab unter den üblichen Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute anscheinend die Doppelverbindung, deren Zersetzung aber keine nennenswerten im Vakuum destillierbaren Mengen lieferte. Besser war das Ergebnis bei der Reduktion des aus *m*-Amino-phenyläther in 40%iger Ausbeute erhältlichen *m*-Cyan-phenyläthers nach STEPHEN¹², wenn auch hier die Ausbeute an Aldehyd nur ca. 20% d. Th. betrug. Als zweckmäßigste Darstellungsweise wurde die katalytische Reduktion des *m*-Phenyläther-carbonsäurechlorides nach ROSEN MUND⁸ befunden, wobei 88% d. Th. an *m*-Phenyläther-aldehyd erhalten wurden. Die nur schwierig erhältliche *m*-Phenyläther-carbonsäure wurde sowohl durch Oxydation des *m*-Methyl-phenyläthers mit Kalium-permanganat als auch durch Kondensation von *m*-Brom-benzoësäure mit Phenolkalium hergestellt. Der über das Anil leicht zu reinigende Aldehyd wurde durch weitere Derivate wie Bisulfitverbindung, Phenylhydrazon und Semicarbazone identifiziert. Die Oxydation sowie die Disproportionierung mit Kalilauge führte zur *m*-Phenyläther-carbonsäure; bei letzterer wurde außerdem noch der *m*-Phenyläther-alkohol erhalten und als Carbaminsäureester charakterisiert. Die PERKINSche Zimtsäuresynthese gab die *m*-Phenyläther-acrylsäure. Die Einführung einer Nitrogruppe in den *m*-Phenyläther-aldehyd gelang nicht, obwohl verschiedene Reaktionsbedingungen versucht wurden.

Derivate des *p*-Phenyläther-aldehydes waren sowohl in Form von Methoxy- als auch von Nitro-Derivaten⁶ bekannt. *p*-Phenyläther-aldehyd wurde im folgenden ebenfalls aus der leichter als das entsprechende meta-Derivat zugänglichen *p*-Phenyläther-carbonsäure durch katalytische Reduktion des Säurechlorides

¹⁰ ROBINSON und SUGASAWA, J. chem. Soc. London **1931**, 3173.

¹¹ ETARD, Ann. Chim. Physique (5) **22** (1881) 218; BORNEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **17** (1884) 1462.

¹² J. chem. Soc. London **127** (1925) 1874.

hergestellt. GATTERMANN² beschrieb ihn als Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in der Kältemischung salbenartig erstarrt¹³. Auf obigem Wege erhielten wir ihn in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 25°. Die Disproportionierung ergab neben der *p*-Phenyläther-carbonsäure den *p*-Phenyläther-alkohol in farblosen Kristallen vom Schmp. 53°. Durch die PERKINSche Synthese wurde aus dem *p*-Phenyläther-aldehyd die *p*-Phenyläther-acrylsäure erhalten.

Beschreibung der Versuche.

ortho-Phenyläther-aldehyd:

a) Aus *o*-Phenyläther-carbonsäurechlorid:

o-Phenyläther-carbonsäure wurde nach ULLMANN und ZLOKASOFF¹⁴ aus *o*-Chlor-benzoësäure¹⁵ in 60%iger Ausbeute erhalten. Die Reinigung des Rohproduktes von geringen harzigen Beimengungen erfolgte durch Kristallisation aus Essigsäure.

o-Phenyläther-carbonsäure-chlorid und -amid: 3 g *o*-Phenyläther-carbonsäure wurden mit 7 g Thionylchlorid auf 60° erwärmt und sodann durch Evakuieren von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Versetzen mit Benzol wurde überschüssiges Ammoniak eingeleitet und die ausgeschiedene Kristallmasse mit Benzol ausgekocht, wobei 2.4 g *o*-Phenyläther-carbonsäure-amid als farblose Kristallmasse vom Schmp. 130° (korr.) erhalten wurden, d. s. 80% d. Th.

4.41 mg Sbst.: 2.654 cm³ N (23° 742 mm).

C₁₃H₁₁O₂N: Ber. N 6.56

Gef. „ 6.78.

Reduktion des Säurechlorides: Der wie oben erhaltene Rückstand von der Chlorierung von 3 g *o*-Phenyläther-carbonsäure wurde mit 20 g Toluol verdünnt, 0.7 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator und 1.5 cm³ Katalysatorgift⁸ zugegeben und in der Siedehitze am Rückflußkühler mit trockenem Wasserstoff reduziert. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Auffangen des abgespaltenen Chlorwasserstoffs in Natronlauge verfolgt. Nach zehn Stunden waren 90% des berechneten Chlorwasserstoffs entwichen. Durch Filtrieren und Waschen wurde vom Katalysator abgetrennt und das Toluol in der Wärze abgesaugt. Bei der Vakuum-

¹³ In einer eben in den Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2059 erschienenen Arbeit über die „Jodierung und Nitrierung des Diphenyläther-aldehydes“ beschreiben SLOTTA und SOREMBA die nach der Gattermannschen Methode durchgeführte Darstellung des *p*-Phenyläther-aldehydes in größerem Maßstabe; doch erhalten auch sie ihn nicht kristallisiert, sondern nur als farbloses Öl.

¹⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 38 (1905) 2112.

¹⁵ GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. 276 (1893) 54.

destillation des Rückstandes gingen anfangs einige Tropfen eines hellen Öles bei ca. 170° und 12 mm über, welche auch beim Abkühlen auf -20° nicht erstarrten, während der Hauptteil sich verfestigte und sich als Xanthon vom Schmp. 174° erwies. Ersatz des Toluols durch Benzol, Abwesenheit von Katalysatorgift und Vermeidung von Temperaturen über 110° durch Destillation im Hochvakuum (15 mm) hatte kein anderes Ergebnis. Das in Form eines hellen Öles erhaltene Destillat gab mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmp. 147° (Ber. N 9.72; Gef. N 10.11) und mit Anilin ein Anil vom Schmp. $66-67^\circ$ (Ber. N 5.13; Gef. N 5.45); beide gaben gemischt mit den nach der zweiten Methode erhaltenen Derivaten des *o*-Phenyläther-aldehydes keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

b) *Aus p'-Nitro-phenyläther-o-aldehyd:*

p-Chlor-nitrobenzol wurde nach BREWSTER und STRAIN⁷ mit Salicylaldehyd-kalium¹⁶ kondensiert, wobei lebhaftes Rühren des Reaktionsgemisches vorteilhaft gefunden wurde. 3 g dieses Nitrophenyläther-aldehydes wurden in 30 cm³ Alkohol gelöst, mit einer heißen Lösung von 8.4 g krist. Zinnchlorür in 12 g Salzsäure ($d=1.19$) versetzt und nach dem Erkalten mit 0.9 g Natriumnitrit diazotiert, worauf sofort Gasentwicklung einsetzte. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge gewaschen, abgedampft und im Vakuum destilliert, wobei bei 14 mm bei $172-174^\circ$ ein gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.45 g überging, d. s. 19% d. Th.

0.1697 g Sbst: 0.4881 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₂: Ber. C 78.78, H 5.05

Gef. „ 78.44, „ 5.04.

Phenylhydrazon:

1 Tropfen *o*-Phenyläther-aldehyd wurde mit der beiläufig gleichen Menge Phenylhydrazin versetzt, wobei unter Erwärmung Erstarren zu einer hellgelben Kristallmasse eintrat, welche nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol und aus Benzol den Schmp. 147° (korrig.) zeigte.

6.612 mg Sbst.: 0.583 cm³ N (18° 742 mm).

C₁₉H₁₆ON₂: Ber. N 9.72

Gef. „ 10.09.

Anil:

Ein Tropfen Aldehyd wurde mit 1 Tropfen Anilin auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. lag bei $66-67^\circ$.

¹⁶ Lock, Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 2234.

5.939 mg Sbst.: 0.295 cm³ N (20° 738 mm).

C₁₉H₁₅ON. Ber. N 5.13
Gef. N 5.62.

Oxydation:

0.3 g Aldehyd wurden mit 10 cm³ 50%igem Alkohol und 0.6 g Silberoxyd auf dem Wasserbade oxydiert, wobei 0.22 g *o*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 112° erhalten wurden, d. s. 68% d. Th.

o-Phenyläther-alkohol:

0.8 g *o*-Phenyläther-aldehyd wurden mit 50%iger Kalilauge unter Röhren auf 60° erhitzt. Nach Verdünnen, Ausäthern und Abdampfen wurde ein gelbliches Öl erhalten, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde (0.35 g) und den *o*-Phenyläther-alkohol darstellt.

0.1345 g Sbst.: 0.3832 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00
Gef. „ 77.71, „ 5.95.

Durch Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung wurden 0.37 g *o*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 113°, d. s. 86% d. Th., erhalten.

meta-Phenyläther-aldehyd:

a) Aus *m*-Cyan-phenyläther: 37 g (0.2 Mol) *m*-Amino-phenyläther¹ wurden in 65 cm³ Salzsäure ($d=1.19$) und 150 cm³ Wasser gelöst und unter Kühlung auf 0° mit einer Lösung von 16 g Natrium-nitrit in 45 cm³ Wasser diazotiert und mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft. Das Reaktionsprodukt wurde zu einer kalten Kupfercyanür-Lösung (aus 76 g krist. Kupfersulfat, 60 g Natrium-cyanid und 400 cm³ Wasser) zutropfen gelassen, wobei heftige Stickstoffentwicklung eintrat, nach deren Beendigung mit Benzol ausgeschüttelt wurde. Die filtrierten Auszüge wurden abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei das Nitril bei 13 mm bei 179—180° (korrig.) überging. Die Ausbeute betrug 15.2 g, d. s. 39% d. Th.

0.3266 g Sbst.: 20.2 cm³ N (19.5°, 746.7 mm). — 0.2921 g Sbst.: 18.4 cm³ N (19.5° 741 mm).

C₁₃H₉ON. Ber. N 7.17

Gef. „ 7.04; 7.10.

Der *m*-Cyan-phenyläther ist ein hellgelbes Öl, von Tolu-nitril-ähnlichem Geruche, welches beim Abkühlen glasig erstarrt.

Verseifung des *m*-Cyan-phenyläthers: 1 g des Nitrils wurde mit alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Vertreibung des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, angesäuert und filtriert, wodurch 0.88 g *m*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 145°¹⁷ (aus Alkohol) erhalten wurden, d. s. 78% d. Th.

¹⁷ GRIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 21 (1888) 980.

Reduktion nach STEPHEN: 50 cm³ absoluter Äther wurden mit 20 g wasserfreiem Zinnchlorür versetzt und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis Lösung eintrat, 12 g *m*-Cyan-phenyläther zugegeben und zwei Tage stehen gelassen. Die abgeschiedene Doppelverbindung (15 g) wurde mit heißem Wasser zersetzt, ausgeäthert und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei 2 g öliges Destillat vom Sdp.₉: 162—167° erhalten wurden. Aus dem Filtrat konnten mit Natriumbisulfit weitere 0.4 g Aldehyd erhalten werden, die Ausbeute betrug also 2.4 g, d. s. 19.5% d. Th. Mit Phenylhydrazin wurden gelbe Kristalle eines Phenylhydrazons vom Schmp. etwa 97° (aus Methanol: Ber. N 9.72; Gef. N 9.86) erhalten, welche sich durch den Misch-Schmp. als identisch mit dem nach der folgenden Methode hergestellten *m*-Phenyläther-aldehyd-phenylhydrazone erwiesen.

b) Aus *m*-Phenyläther-carbonsäurechlorid: *m*-Phenyläther-carbonsäure wurde sowohl aus *m*-Methyl-phenyläther als auch aus *m*-Brom-benzoësäure hergestellt. *m*-Methyl-phenyläther¹⁸ wurde nach der ULLMANNschen Methode analog dem Phenyläther¹ aus *m*-Kresolkalium und Brombenzol hergestellt. Die Reaktionsdauer betrug bei einem Ansatz von 1 Mol 6—7 Stunden, die Ausbeute 77% d. Th. 10 g *m*-Methyl-phenyläther wurden mit 1500 cm³ Wasser und 5 g Soda versetzt und unter Rühren und Kochen am Rückflußkühler nach und nach mit 17 g Kalium-permanganat zugegeben. Nach 15-stündigem Kochen wurde der ausgeschiedene Braunstein mit Bisulfit und Salzsäure in Lösung gebracht, die sich abscheidende rohe Carbonsäure abfiltriert und in Äther aufgenommen, mit Sodalösung extrahiert und die alkalische Lösung angesäuert, wobei 3.36 g *m*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 145° (aus Alkohol) erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 5 g *m*-Methyl-phenyläther zurückgewonnen, die Ausbeute betrug also 58% d. Th.

8.4 g *m*-Brom-benzoësäure¹⁹ wurden mit Kalilauge neutralisiert, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit einer methylalkoholischen Lösung von 12 g Phenol und 6 g Natrium unter Zusatz von 0.3 g Kupferpulver ohne Kühler im Ölbad allmählich auf 150° und schließlich bis auf 190° erhitzt. Nach dem

¹⁸ ULLMANN und SPONAGEL, Liebigs Ann. Chem. 350 (1906) 88.

¹⁹ WHEELER und MAC FARLAND, Amer. chem. J. 19 (1897) 364; FRIEDLÄNDER, BRUCKNER und DEUTSCH, Liebigs Ann. Chem. 388 (1912) 33; VARMA und PANICKER, Chem. Zbl. 1930, II, 3021.

Erkalten wurde in Wasser gelös^t, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die alkalische Lösung ergab nach dem Ansäuern unreine *m*-Phenyläther-carbonsäure, welche durch Auskochen mit Wasser von *m*-Brom-benzoësäure befreit wurde. Die Ausbeute betrug 5.25 g *m*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 143° (aus verd. Essigsäure), d. s. 60% d. Th.

m-Phenyläther-carbonsäurechlorid: 15 g Carbonsäure wurden im Claisenkolben mit 14.6 g Phosphor-pentachlorid versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, Phosphor-oxychlorid im Vakuum abgetrieben und der Rückstand destilliert. *m*-Phenyläther-carbonsäurechlorid bildet ein gelbliches Öl, welches bei 12 mm bei 174—175° siedet. Die Ausbeute betrug 13 g, d. s. 80% d. Th.

0.2110 g Sbst.: 0.1294 g AgCl (Carius).

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 15.25

Gef. „ 15.18.

m-Phenyläther-carbonsäureamid:

1 g des Säurechlorides wurde in Benzol gelöst und in diese Lösung unter Kühlung Ammoniak eingeleitet. Der entstandene farblose Niederschlag wurde filtriert und mit Benzol ausgekocht. Aus dem Filtrat fiel das Amid in glänzenden Schuppen vom Schmp. 127° aus.

3.96 mg Sbst.: 0.235 cm³ N (24° 747 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.56

Gef. „ 6.71.

Reduktion des Säurechlorides: 10 g *m*-Phenyläther-carbonsäurechlorid wurden mit 60 g Toluol, 2.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator und 5 cm³ Katalysatorgift versetzt und sechs Stunden bei Siedehitze am Rückflußkühler mit Wasserstoff reduziert. Nach der wie beim ortho-Derivat angegebenen Aufarbeitung wurden 7.5 g *m*-Phenyläther-aldehyd vom Sdp.₁₀: 170—173°, d. s. 88% d. Th., erhalten. Die Reinigung geschah wegen der schlechten Ausbeute nicht über die Bisulfitverbindung, sondern über das Anil, indem das Destillat mit 5 g Anilin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde, wonach beim Abkühlen durch Reiben mit einem Glasstabe zur Kristallisation gebracht und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Zersetzung der Kristalle geschah durch Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbade, das sich abscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 5.4 g.

0.1285 g Sbst.: 0.3695 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

$C_{13}H_{10}O_2$. Ber. C 78.78, H 5.05

Gef. „ 78.45, „ 5.3.

m-Phenyläther-aldehyd bildet eine fast farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₁: 175—176° (korrig.), welche beim Abkühlen auf —40° glasig erstarrt. Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung des Aldehydes in niedrig siedendem Petroläther wurden Kristalle erhalten, mit denen der ölige Aldehyd in der Kälte geimpft wurde, wobei er erstarrte und den Schmp. 13—14° zeigte. Er oxydierte sich an der Luft sehr rasch, wobei sich die Carbonsäure in farblosen Nadeln ausschied. ■

Natriumbisulfit-Verbindung:

1 g Aldehyd wurde als solcher oder in wenig Äther gelöst mit Bisulfatlösung mehrmals geschüttelt und der erhaltene schuppige Niederschlag aus Alkohol kristallisiert.

0.2012 g Sbst.: 0.515 g Na₂SO₄.

C₁₃H₁₀O₂.NaHSO₃. Ber. Na 7.62
Gef. „ 8.29.

Phenylhydrazon:

0.5 g Aldehyd wurden wie früher in das Phenylhydrazon übergeführt. Es bildet fast farblose Kristalle vom Schmp. 102°, welche in Benzol, Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol leicht und in Petroläther schwer löslich sind. An der Luft färben sie sich, wie auch ihre alkoholischen Lösungen, bald rosa. ■

4.232 mg Sbst.: 0.266 cm³ N (22° 754 mm).

C₁₉H₁₆ON₂. Ber. N 9.72
Gef. „ 9.92.

Aldoxym:

0.5 g Aldehyd, 0.174 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.132 g Soda wurden in verd. Alkohol gelöst und vier Stunden zum Sieden erhitzt. Durch Eingießen in Wasser schied sich ein nicht erstarrendes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Der Äther-Rückstand zeigte erst nach längerem Stehen Kristallansätze, mit denen die ganze Masse zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach Abpressen auf Ton wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert, wobei wieder ein nur schwierig kristallisierendes Öl erhalten wurde, welches unscharf bei 45—46° schmolz.

11.362 mg Sbst.: 0.66 cm³ N (23° 749 mm).

C₁₃H₁₁O₂N. Ber. N 6.57
Gef. „ 6.60.

Semicarbazon:

0.5 g Aldehyd wurden mit 0.37 g salzaurem Semicarbazid in Alkohol gelöst, mit 0.27 g Soda in wenig Wasser versetzt und aufgekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Kristallisation aus verd. Alkohol wurden 0.25 g farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 217° (korrig.) erhalten, welche in Benzol und Petroläther ziemlich schwer löslich waren.

3.016 mg Sbst.: 0.431 cm³ N (21° 750 mm)

C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. N 16.46
Gef. „ 16.45.

Anil:

Die Darstellung des Aniles wurde bereits bei der Reinigung des Aldehydes beschrieben, es zeigte den Schmp. 58° (aus Alkohol).

6.51 mg Sbst.: 0.312 cm³ N (25° 744 mm).

C₁₉H₁₅ON. Ber. N 5.13

Gef. „ 5.38.

Oxydation:

0.5 g Aldehyd wurden, wie beim ortho-Derivat angegeben, mit Silberoxyd oxydiert, wobei 0.45 g *m*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 143° erhalten wurden, d. s. 83% d. Th.

m-Phenyläther-alkohol: 2 g *m*-Phenyläther-aldehyd wurden drei Stunden mit 50%iger Kalilauge auf 60° erhitzt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb 1 g *m*-Phenyläther-alkohol als dickflüssiges, gelbliches Öl, welches bei ca. 300° siedete.

0.2014 g Sbst.: 0.5729 g CO₂, 0.1122 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.0, H 6.0

Gef. „ 77.6, „ 6.23.

Phenylurethan des Alkohols:

0.2 g *m*-Phenyläther-alkohol wurden mit 0.12 g Phenylisocyanat aufgekocht und die erkaltete Masse aus verd. Alkohol kristallisiert, wobei das Phenylurethan in farblosen Nadeln vom Schmp. 71° erhalten wurde.

15.732 mg Sbst.: 0.598 cm³ N (15° 757 mm).

C₂₀H₁₇O₃N. Ber. N 4.39

Gef. „ 4.49.

Aus der ausgeätherten alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern 1 g *m*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 145° erhalten.

m-Phenyläther-acrylsäure: 3 g *m*-Phenyläther-aldehyd wurden mit 1.5 g Essigsäure-anhydrid und 1.2 g Natrium-acetat 20 Stunden im Stickstoffstrom im Ölbad auf 190—200° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung, bei der 1 g Aldehyd zurückerhalten wurde, wurden 2.35 g *m*-Phenyläther-acrylsäure erhalten, welche nach Kristallisation aus verd. Alkohol und aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 115° bildete.

0.0812 g Sbst.: 0.2225 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 75.00, H 5.0

Gef. „ 74.73, „ 5.1.

para-Phenyläther-aldehyd:

p-Methyl-phenyläther wurde analog dem Phenyläther¹ aus *p*-Kresolkalium und Brombenzol hergestellt. Aus 50 g *p*-Kresol, 72 g Brombenzol und 0.5 g Kupferpulver wurden nach sechs-

stündiger Reaktionsdauer 60 g *p*-Methyl-phenyläther, neben 10 g unverbrauchtem Brombenzol erhalten. Daraus wurde durch Oxydation mit Kalium-permanganat analog dem *m*-Derivat die *p*-Phenyläther-carbonsäure hergestellt, doch konnte hier in höheren Konzentrationen gearbeitet werden, z. B. mit 30 g in 1,5 Liter Wasser bei zehnstündiger Reaktionsdauer. Die vom Braunstein befreite Lösung wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Sodalösung einigemale gewaschen und abgedampft, wobei 14 g *p*-Methyl-phenyläther zurückgehalten wurden. Die Sodaauszüge enthielten 10 g *p*-Phenyläther-carbonsäure vom Schmp. 160°, d. s. 55% d. Th. (bezogen auf in Reaktion getretenes Ausgangsprodukt).

p-Phenyläther-carbonsäurechlorid: 20 g *p*-Phenyläther-carbonsäure wurden analog dem *m*-Derivat chloriert und gaben 20,8 g Säurechlorid, d. s. 95% d. Th.

0,1594 g Sbst.: 0,0978 g AgCl (Carius).

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 15,25

Gef. „ 15,18.

p-Phenyläther-carbonsäurechlorid bildet eine wasserhelle, schwach stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₄: 186—187° (korr.), welche in der Kältemischung erstarrt und bei 22—23° schmilzt.

Reduktion des Säurechlorides: 18 g *p*-Phenyläther-carbonsäurechlorid wurden analog dem *o*- und *m*-Derivat katalytisch reduziert, wobei nach sechs Stunden 90% der berechneten Chlorwasserstoffmenge nachgewiesen wurden. Die vom Katalysator abfiltrierte Toluollösung wurde mit Sodalösung gewaschen und destilliert, wobei 9 g *p*-Phenyläther-aldehyd vom Sdp.₁₄: 185° (korr.) erhalten wurden, d. s. 59% d. Th. Die Reinigung erfolgte wie beim meta-Derivat über das Anil. Der so gereinigte Aldehyd blieb tagelang flüssig und erstarrte beim Abkühlen auf —70° glasartig. Beim allmählichen Auftauen auf 0° begann er zu kristallisieren und zeigte den Schmp. 24,5—25°.

0,1495 g Sbst.: 0,4307 g CO₂, 0,0685 g H₂O.

$C_{13}H_{10}O_2$. Ber. C 78,78, H 5,05

Gef. „ 78,56, „ 5,09.

Durch Oxydation mit Silberoxyd wurde glatt die *p*-Phenyläther-carbonsäure erhalten. Die nach GÄTTERMANN² hergestellten Oxim und Phenylhydrazone zeigten in Übereinstimmung mit der Literaturangabe die Schmpp. 85,5—86° bzw. 123°.

Anil:

Das wie früher hergestellte Anil kristallisiert aus verd. Alkohol in glänzenden Tafeln und zeigt den Schmp. 48—49°.

10 g
Oxy-
nyl-
Kon-
sser
reite
ung
hyl-
lten
Th.
bon-
8 g
elle,
87°
-23°
ure-
edu-
ser-
erte
ert,
er-
wie
hyd
-70°
kri-
bon-
azon
123°.
glän-

11.776 mg Sbst.: 0.586 cm³ N (21° 738 mm).

C₁₉H₁₅ON. Ber. N 5.13
Gef. „ 5.61.

p-Phenyläther-alkohol: 1 g Aldehyd wurde wie beim ortho- und meta-Derivat angegeben, mit Kalilauge versetzt, wobei 0.45 g *p-Phenyläther-alkohol* erhalten wurden, d. s. 89% d. Th.

0.1196 g Sbst.: 0.3417 g CO₂, 0.0628 g H₂O.
C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00
Gef. C 77.90, H 5.84.

p-Phenyläther-alkohol kristallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmp. 53°, welche in Toluol leicht und in Petroläther schwer löslich sind; er wird am leichtesten durch Lösen in Toluol und Fällen mit Petroläther gereinigt. Aus der angesäuerten alkalischen Lösung wurden durch Ausäthern 0.5 g *p-Phenyläther-carbonsäure* vom Schmp. 160° erhalten.

p-Phenyläther-acrylsäure: 2 g Aldehyd wurden wie früher zur Acrylsäure umgesetzt, wobei 0.6 g Säure erhalten wurden, d. s. 25% d. Th., welche aus einem Benzol-Toluolgemisch umkristallisiert wurden.

0.0615 g Sbst.: 0.1688 g CO₂, 0.0292 g H₂O.
C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 75.00, H 5.00
Gef. „ 74.85, „ 5.31.

p-Phenyläther-acrylsäure bildet farblose Blättchen vom Schmp. 155° (korrig.), welche mit *p-Phenyläther-carbonsäure* vom Schmp. 160° gemischt starke Depression zeigen.

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(VIII. Mitteilung)

Über die β -Elemonsäure

Von

M. MLADENOVIĆ und I. BERKEŠ

Aus dem Chemischen Institut der philosophischen Fakultät und Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Zagreb

(Vorstände: Prof. Dr. G. FLUMIANI und Prof. Dr. F. BUBANOVIC)

(Eingegangen am 7. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

In einer früheren Mitteilung¹ wurde ein neues Produkt, welches aus dem Oxydationsgemisch der nicht über Derivate gereinigten α -Elemolsäure isoliert wurde, beschrieben. Da es sich um eine neue Elemisäure handelte, wurde ihr der Name β -Elemonsäure gegeben. In den Vorversuchen konnte schon damals festgestellt werden, daß die neu entdeckte Säure ein Oxim liefert sowie Wasserstoff, Bromwasserstoff und Brom anlagert und somit zu der Gruppe der *ungesättigten Ketosäuren* eingereiht werden muß. In derselben Mitteilung wurde auch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß es sich um dieselbe Substanz handelt, die RUZICKA² unter dem Namen δ -Elemisäure beschreibt und welche von ihm bei der fraktionierten Kristallisation der nicht gereinigten Elemisäure gewonnen wurde. Diese Möglichkeit wurde damals auf Grund des unverändert gebliebenen Mischschmelzpunktes der δ -Elemisäure RUZICKAS mit der β -Elemonsäure von MLADENOVIĆ wahrscheinlich gemacht. In einer späteren Mitteilung³ gab RUZICKA auch die optische Drehung der β -Elemisäure an, die mit den Werten, welche MLADENOVIĆ bei der β -Elemonsäure erhielt, ziemlich gut übereinstimmt. Auf die Ketonatur der δ -Elemisäure schließt RUZICKA aus der Tatsache, daß sie mit Methylmagnesiumjodid kein Methan entwickelt. Er stellte auch einige Derivate dieser Säure dar: den Methylester, das Hydrierungsprodukt (Tetrahydro- δ -elemisäure) und dessen Oxim, ferner den Methylester der Tetrahydro- δ -elemisäure und dessen Oxim.

¹ Mh. Chem. 61 (1932) 365 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 141 (1932) 743.

² Helv. chim. Acta 15 (1932) 681.

³ Helv. chim. Acta 15 (1932) 1454.

Um einen tieferen Einblick in die Eigenschaften und in das Verhalten der β -Elemonsäure zu bekommen, wurden von ihr einige Derivate dargestellt und näher untersucht. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit kann mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die δ -Elemisäure RUZICKAS identisch ist mit der β -Elemonsäure von MLADENOVIC, obwohl die dargestellten Derivate in den Schmelzpunkten etwas voneinander abweichen.

Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials wurde die Isolierungsmethode der β -Elemonsäure verbessert und es gelingt jetzt viel leichter, als bis jetzt der Fall war, zu einem reinen Produkt zu gelangen. Von den Derivaten wurde nach der Methode von BAUER und DIMOKOSTOULOS⁴ das Oxim der β -Elemonsäure dargestellt. Es wurde dabei ein Produkt erhalten, welches in langen, farblosen Nadeln kristallisiert und konstant bei 218° (unkorr.) schmilzt. RUZICKA stellte von der δ -Elemisäure kein Oxim dar. Die Spaltung des Oxims zwecks Zurückgewinnung der β -Elemonsäure führte zu einem Produkte, welches mit dieser Säure identisch ist, was durch Analysenergebnisse und dem unverändert gebliebenen Mischschmp. bewiesen wird.

Bei der katalytischen Hydrierung der β -Elemonsäure mit Palladiumkohle als Katalysator wurde beobachtet, daß soviel Wasserstoff aufgenommen wird, als *zwei Doppelbindungen* entspricht. Somit stimmen unsere Angaben in bezug auf die Wasserstoffaufnahme mit den Angaben von RUZICKA überein. Die isolierte *Tetrahydro- β -elemonsäure* schmilzt bei 244° (unkorr.), während RUZICKA für die Tetrahydro- δ -elemisäure den Schmp. bei 236—237° angibt. Die hydrierte Säure kristallisiert in langen, farblosen Nadeln und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln kaum merklich schwerer löslich als die β -Elemonsäure. Das nach BAUER und DIMOKOSTOULOS dargestellte Oxim schmilzt bei 245° (unkorr.) und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich mit Ausnahme des Chloroforms, in dem es leicht löslich ist. Das Oxim der Tetrahydro- δ -elemisäure von RUZICKA hat den Schmp. bei 233—234°. Die vorgenommene Spaltung des Tetrahydro- β -elemonsäureoxims führte zur β -Tetrahydroelemonsäure vom Schmp. 244° zurück.

Es soll hier nur erwähnt werden, daß es MLADENOVIC gelang, aus dem Hydrierungsgemisch der α -Elemolsäure ein Produkt zu isolieren, welches sich als identisch mit der Tetrahydro- β -elemonsäure erwies und demzufolge auch ein Oxim lieferte,

⁴ Arch. Pharmaz. 269 (1931) 218.

welches sich durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes als Oxim der Tetrahydro- β -elemonsäure erwies. Über diese Produkte wird er in einer der folgenden Veröffentlichungen berichten. Die Auffindung der Tetrahydro- β -elemonsäure in dem Hydrierungsgemisch der α -Elemolsäure ist als ein weiterer Beweis zu betrachten, daß sich die β -Elemonsäure primär in dem Elemisäuregemisch befindet. Damit im Zusammenhang ist auch die Wahrscheinlichkeit der Identität dieser Säure mit RUZICKAS δ -Elemisäure größer.

Bei den Anlagerungsversuchen mit Bromwasserstoff wurden zwar gut kristallisierte Produkte erhalten, es konnte jedoch noch nicht exakt festgestellt werden, ob ein oder zwei Moleküle Bromwasserstoff angelagert werden. Bei der Anlagerung von elementarem Brom wurden auch kristallisierte Produkte erhalten, deren exakte Untersuchung jedoch nicht beendet ist und in einer späteren Mitteilung veröffentlicht werden wird.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der β -Elemonsäure.

Die Oxydation der nicht vollständig gereinigten α -Elemolsäure wurde nach den Angaben, welche H. DIETERLE⁵⁾ bei der Oxydation des Amyringemisches vorschreibt, vorgenommen. In Portionen von je 15 g Elemolsäure vom Schmelzpunkt 215° wurde diese in etwa 200 cm³ 75%iger Essigsäure gelöst und in diese Lösung langsam eine Auflösung von 15 g Chromsäureanhydrid, in etwa 150 cm³ Eisessig gelöst, durch einen Tropftrichter im Laufe von ca. 3 Stunden hinzugefügt. Während der ganzen Zeit wurde durch die Lösung ein starker Wasserdampfstrom durchgeleitet. Schon nach kurzer Einwirkungsdauer begannen sich unter gleichzeitiger Grünfärbung der Lösung feine Kristallnadeln abzuscheiden. Nach beendeter Oxydation wurde die noch heiße Aufschwemmung der Kristalle abfiltriert und gründlich mit heißem Wasser nachgewaschen. Auf diese Weise bekommt man ein fast ganz weißes Produkt, welches nur einen kaum merklichen Stich ins Grünliche aufweist. Das so gewonnene Rohprodukt, welches nach dem Trocknen bei 255° schmolz, wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt, wobei aus der ersten Fraktion fast reine α -Elemonsäure abgeschieden wurde. Die Mutterlauge enthielt noch α -Elemonsäure und eine größere

⁵ Arch. Pharmaz. 269 (1931) 78.

Menge der β -Elemonsäure und wurde in viel Wasser geworfen, der flockige Niederschlag abfiltriert, getrocknet und nochmals in Eisessig gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich wieder α -Elemonsäure ab und in der Mutterlauge bleibt jetzt in der Hauptmenge β -Elemonsäure. Die Mutterlauge wird neuerdings ins Wasser geworfen, der Niederschlag filtriert und getrocknet und nun aus Alkohol bis zum für die reine β -Elemonsäure ermittelten Schmp. bei $220^{\circ}5^{\circ}$ umkristallisiert.

Oxim der β -Elemonsäure.

1 g β -Elemonsäure wird in Alkohol gelöst und in diese Lösung eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,5 g geschmolzenes Natriumazetat hinzugefügt. Diese Lösung wird etwa 3 Stunden am Wasserbade gekocht. Nach dem Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose lange Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz konstant bei 218° (unkorr.). Aus der Mutterlauge gewinnt man noch eine ziemlich große Menge des Oxims, wenn man sie in Wasser gießt, den entstandenen Niederschlag filtriert, trocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Das Oxim löst sich ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, Azeton und Eisessig und leicht in Chloroform. Die Substanz zeigt die gleichen Farbenreaktionen, wie sie bei der β -Elemonsäure angegeben waren⁶.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3,314 mg Sbst.: 9,320 mg CO_2 , 2,96 mg H_2O . — 4,800 mg Sbst.: 13,540 mg CO_2 , 4,25 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}$ (469,38): Ber. C 76,70, H 10,09
Gef. „ 76,70 und 76,88, „ 10,00 und 9,90.

Titration: 13,075 mg Substanz, in vorher neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 2,72 cm^3 n/100 NaOH.

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}$: Ber. COOH 9,59
Gef. 9,35.

Aus Titrationswerten gefundenes Molekulargewicht 481,6, ber. 469,4.

Spaltung des β -Elemonsäureoxims. (Zurückgewinnung der β -Elemonsäure.)

0,5 g Oxim wurde in Alkohol gelöst, eine wässrige Lösung von 0,3 g Natriumnitrit hinzugefügt und mit einigen Kubikzentimeter

⁶ Mh. Chem. 61 (1932) 365 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 141 (1932) 743.

meter Eisessig versetzt. Die Lösung wurde etwa 30 Minuten im Sieden erhalten und nachher ins Wasser gegossen. Der entstandene weiße flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gut gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Alkohol bis zum konstanten Schmp. von 219° (unkorr.) umkristallisiert. Mit der reinen β -Elemonsäure gemischt, bleibt der Mischschmelzpunkt unverändert. Die Farbenreaktionen sind denen bei der β -Elemonsäure ganz gleich.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2.664 mg Sbst.: 7.66 mg CO₂, 2.42 mg H₂O. — 2.930 mg Sbst.: 8.49 mg CO₂, 2.67 mg H₂O.

C₃₀H₄₆O₃ (454.4): Ber. C 79.23, H 10.21

Gef. „ 78.75 und 79.04, „ 10.18 und 10.17.

Titration: 9.971 mg Substanz, in vorher neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 2.19 cm³ n/100 NaOH.

C₃₀H₄₆O₃: Ber. COOH 9.91

Gef. 9.92.

Aus Titrationswerten gefundenes Molekulargewicht 453.6.

Ber.: 454.4.

Hydrierung der β -Elemonsäure.

(Darstellung der Tetrahydro- β -elemonsäure.)

1 g β -Elemonsäure wurde in etwa 60 cm³ Eisessig gelöst, mit 0.4 g Palladiumkohle versetzt und bei etwa 100° und einem Überdruck von etwa 200 mg Hg mit gereinigtem Wasserstoff so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Die Hydrierung dauerte 10 Stunden und es wurden insgesamt 110 cm³ Wasserstoff aufgenommen (die Theorie verlangt für zwei Doppelbindungen 98.7 cm³). Nach beendeter Hydrierung wurde die noch heiße Lösung durch Filtration von der Palladiumkohle befreit und erkalten gelassen. Es schieden sich auch nach längerem Stehen keine Kristalle ab. Es wurde deshalb die Lösung in viel Wasser gegossen, der entstandene weiße und flockige Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und abwechselnd aus Alkohol und Eisessig bis zum konstanten Schmelzpunkt von 244° (unkorr.) umkristallisiert. Die Säure kristallisiert in feinen langen und farblosen Nadeln und löst sich ziemlich leicht in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Das Produkt zeigt keine charakteristischen Farbenreaktionen.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2.866 mg Sbst.: 8.29 mg CO₂, 2.79 mg H₂O. — 2.987 mg Sbst.: 8.62 mg CO₂, 2.89 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₃ (458.4): Ber. C 78.53, H 11.00

Gef. „ 78.88 und 78.73, „ 10.89 und 10.82.

Titration: 5.267 mg Substanz, in vorher neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 1.17 cm³ n/100 NaOH.

C₃₀H₅₀O₃: Ber. COOH 9.82

Gef. 10.00.

Aus Titrationswerten gefundenes Molekulargewicht 450.0.

Ber. 458.4.

Oxim der Tetrahydro- β -elemonsäure.

Es wurde genau so wie bei der Darstellung des Oxims der β -Elemonsäure gearbeitet und ein Produkt erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 245° (unkorr.) schmilzt. Das Oxim kristallisiert in langen farblosen Nadeln, ist in Alkohol, Methylalkohol, Azeton und Eisessig ziemlich schwer löslich und löst sich leicht in Chloroform. Es gibt keine charakteristischen Farbenreaktionen.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2.824 mg Sbst.: 7.90 mg CO₂, 2.64 mg H₂O. — 2.564 mg Sbst.: 7.16 mg CO₂, 2.49 mg H₂O.

C₃₀H₅₁O₃N (473.4): Ber. C 76.04, H 10.86

Gef. „ 76.30 und 76.16, „ 10.46 und 10.87.

Spaltung des Tetrahydro- β -elemonsäureoxims.

(Zurückgewinnung der Tetrahydro- β -elemonsäure.)

Die Spaltung wurde genau wie bei dem β -Elemonsäureoxim vorgenommen und ein Produkt erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 244° schmilzt und keine Schmelzpunktdepression beim Vermischen mit der Tetrahydro- β -elemonsäure gibt.

Notiz über die Zersetzungsdestillation von ölsaurem und undecylensaurem Calcium

Von

G. BREUER und K. WEINMANN

Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Eingegangen am 11. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 10. 1935)

Bei der trockenen Destillation der Erdalkalisalze der Karbonsäuren werden als Destillate Ketone erwartet. In der Ölsäurereihe wurden bisher wenige Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. So haben TH. H. EASTERFIELD und CL. M. TAILOR¹ ölsaures Barium der trockenen Destillation im luftverdünnten Raum in einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen, wobei sie als Destillat ein grünliches Öl erhielten, welches in der Kälte nur 2% der berechneten Menge einer bei 58,5° schmelzenden Substanz ausschied, die durch Analyse und Bereitung des Oxims als Keton der Ölsäure (Oleon) erkannt werden konnte. Das übrige Destillat wurde als viskose Flüssigkeit beschrieben, deren Analyse der des Oleons allerdings nahestand². In vorliegender Arbeit wurde nun untersucht, ob die Destillation des Calciumsalzes der Ölsäure und auch der Undecylensäure eindeutigere Resultate liefert, als die oben angeführte Destillation des Bariumsalzes.

Bei der im Vakuum durchgeführten trockenen Destillation des mit Kalk vermengten³ Calciumsalzes der Ölsäure konnte ein klares, helles Destillat erhalten werden, welches beim Stehen eine fast farblose, kristalline, jedoch durch Filtration nicht gut abtrennbare Substanz (a) abschied. Aus der heißgesättigten Lösung des gesamten Destillates in Alkohol konnte nach dem Erkalten die nur in geringer Menge vorhandene feste Substanz abfiltriert

¹ TH. H. EASTERFIELD und CL. M. TAILOR, J. chem. Soc. London **99** (1911) 2298.

² In Erwagung zu ziehen waren hier auch die Ergebnisse einer Untersuchung von A. PICTET und J. POTH [Helv. chim. Acta **2** (1919) 501], welche von ölsaurem Natrium (Marseiller Seife) ausgehend, bei der trockenen Destillation im Vakuum (allerdings ohne Wasserstoffatomsphäre) ein grünliches Destillat erhielten, welches sie als ein Gemisch von Olefinen erkannt haben.

³ Kalziumoxyd vermindert das lästige Schäumen während der Destillation und erhöht die Ausbeute (LEFRANC & CIE, F. P. 683.180; Chem. Zbl. 1930 II 1144).

und auch der flüssige Teil des Destillates (b+c) durch Abdestillieren des Alkohols wieder erhalten werden.

Die Analysen des weißen, kristallinen Produktes (a) wiesen auf das Vorliegen eines *Hydroxyoleons* (gemischtes Keton einer Oxystearinsäure und Ölsäure) hin. Die Bildung dieses Körpers ist durch die Annahme erklärlich, daß entweder die verwendete Ölsäure („Merck purissimum“) doch noch ganz geringe Mengen Oxystearinsäure enthielt⁴ oder daß geringe Mengen aus dem Kalk oder der Außenluft herrührenden Wassers während der Destillation an eine Doppelbindung herantreten und die Tendenz zur Bildung des gemischten Ketons (Hydroxyoleon) jedenfalls größer ist, als die zur Bildung der symmetrischen Ketone (Oleon und Dihydroxyoleon)⁵.

Der vom Hydroxyoleon getrennte flüssige Anteil (b+c) gab bereits ohne weitergehende Reinigung die einem Oleon entsprechende Jodzahl. Nach wochenlangem Stehen in der Kälte schied sich aus demselben eine weiße Substanz (b) aus, welche als das von TH. H. EASTERFIELD und CL. M. TAILOR¹ beschriebene feste Oleon vom Schmp. 58,5° erkannt wurde.

Das vom festen Oleon (b) abgetrennte flüssige Destillat (c) wurde zur weiteren Reinigung im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei die zuerst erhaltene helle ölige Fraktion auf ein Oleon hinweisende Analysenwerte gab, während die Jodzahl der höher siedenden, dunkleren Fraktion viel tiefer lag, offenbar weil bei der Destillation teilweise Zersetzung eingetreten war. Das flüssige Oleon wurde durch die Bildung eines flüssigen *Oleonoxims* charakterisiert.

Zur weiteren Charakterisierung des Hydroxyoleons, des flüssigen sowie des festen Oleons wurden diese drei Verbindungen — im Anschluß an anderweitige im Gang befindliche Untersuchungen über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf ungesättigte Verbindungen⁶ — über die Schwefelsäureester⁷ in weiße kristalline *Dihydroxyoleone* (Ketone der Oxystearinsäuren) übergeführt. Da der polymerisierende Einfluß der Schwefelsäure nicht vollständig ausgeschaltet werden konnte, bildeten sich in allen drei Fällen als Nebenprodukte in Alkohol und Äther fast unlösliche Substanzen von niedrigerer Jodzahl als die Ausgangsmaterialien.

⁴ DITZ, Reinheitsgrad der Ölsäure Merck purissimum: Chem. Zbl. 1900 II 222.

⁵ E. B. LUDLAM, Proceedings chem. Soc. 18, 132 (Chem. Zbl. 1902 II 196).

⁶ Diss. F. ROSTLER, Univ. Wien 1933; Diss. K. WEINMANN, Univ. Wien 1934.

⁷ I. G. Farbenindustrie; F. P. 693.699 (Chem. Zbl. 1931 I 1018, 3294).

Formel	Substanz	Schmp.	Umwandlungsprod.	Schmp.
$C_{35}H_{66}O_2$	Hydroxyoleon	60,5° (a)	Dihydroxyoleon	86°
$C_{35}H_{66}O$	Oleon	58,5° (b)	Dihydroxyoleon	89°
$C_{35}H_{66}O$	Oleon	flüssig (c)	Dihydroxyoleon	90°

Ob die kleinen Differenzen im Schmelzpunkt bzw. Mischschmelzpunkt, welche die aus den drei verschiedenen Ausgangsmaterialien erhaltenen Dihydroxyoleone aufweisen, lediglich durch den verschiedenen Reinheitsgrad bedingt sind oder aber tatsächlich verschiedene Produkte vorliegen, kann vorläufig nicht entschieden werden. Das Vorliegen differenter Produkte könnte seine Erklärung entweder in dem Umstand finden, daß bereits bei der Synthese der Ketone bzw. des Oxyketons Verlagerung der Doppelbindungen⁸ bzw. cis-trans Isomerie⁹ auftritt oder aber, daß erst bei der Behandlung mit Schwefelsäure die Doppelbindung wandert¹⁰. Im Gang befindliche Untersuchungen werden vielleicht eine Entscheidung dieser Frage herbeiführen.

Die in vorliegender Arbeit erzielten Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß das aus ölsaurem Calcium unter den angegebenen Bedingungen erhältliche Destillat neben geringen Mengen Hydroxyoleon aus doppelt ungesättigten Ketonen von der Formel $C_{35}H_{66}O$ besteht. Die Natur des von EASTERFIELD und TAILOR¹ bei der Destillation des Bariumsalzes der Ölsäure im Wasserstoffstrom erhaltenen flüssigen Anteils ist vorläufig noch ungeklärt.

Entsprechend den Versuchen mit ölsaurem Calcium wurde auch das Calciumsalz der nach KRAFFT¹¹ hergestellten Undecylenäsäure der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei Einhaltung der im Versuchsteil angegebenen Bedingungen bzw. Temperaturen gelang es, ein Destillat zu fassen, welches neben geringen Mengen einer ölichen Flüssigkeit ein weißes, kristallines, bei 51° schmelzendes *Undecylenon* enthielt. Die Abhängigkeit der Ketonisierung der Undecylenäsäure von bestimmten Bedingungen bzw. Temperaturen haben auch L. Ruzicka und Mitarbeiter¹² beobachtet. Diese erhielten aus Undecylenäsäure und Eisenfeile in der Hitze ein Undecylenon

⁸ BROOKS und HUMPHREY, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 823.

⁹ Ch. DUFRAISSE, Ann. de Chim. IX; **17** (1922) 133-221.

¹⁰ A. SHUKOW, Sp. SCHESTAKOW, Ref. Chem. Zbl. **1908**, II. 1414.

¹¹ F. KRAFFT, Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877), 2035.

¹² L. Ruzicka, H. Stoll, H. Scherrer, H. Schinz und C. F. Seidel, Helv. chim. Acta **15** (1933) 1465.

vom Schmp. 42°. Die große Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des aus dem Calciumsalz und des mit Hilfe von Eisenfeile hergestellten Undecylenons ist derzeit Gegenstand einer Untersuchung, über welche in Kürze berichtet werden wird.

Versuchsteil.

Zur Herstellung des Calciumsalzes der Ölsäure wurden 50g Ölsäure Merck purissimum im Verlaufe einer halben Stunde in der Siedehitze zu einer Lösung von 20g Ätzkali in 500cm³ Wasser zutropfen gelassen und dann unter lebhaftem Rühren mit einer ebenfalls heißen Lösung von 20g Chlorcalcium in einem Liter Wasser versetzt. Der sich sofort bildende abgetrennte Niederschlag des ölsauren Salzes wurde viermal mit je einem Liter Wasser ausgekocht, hierauf abgesaugt, in der Reibschale zerrieben, neuerlich zweimal mit Wasser ausgekocht, und schließlich, nachdem durch gründliches Absaugen und Abpressen die Hauptmenge des anhaftenden Wassers entfernt war, zuerst mit Alkohol dann mit Äther digeriert. Der hiebei verbleibende Rückstand entsprach etwa 80% der berechneten Menge. Der Analysenwert der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten, weißen Substanzen stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel des ölsauren Calciums berechneten.

4.296 mg Sbst.: 0.940 mg Sulfate.

$(C_{17}H_{33}COO)_2$. Ber. Ca 6.69.
Gef. Ca 6.44.

Um bei der Vakuumdestillation auftretendes heftiges Schäumen zu verhindern, wurde das ölsaure Calcium mit 50% seines Gewichtes an reinem, trockenem Calciumoxyd verrieben, worauf dann bei 130°-170° unter 15mm Druck ein schwachgelb bis grünlichgelb gefärbtes Öl (70% der für die Entstehung eines Ketons theoretisch berechneten Menge) überging, welches beim Stehen über Nacht eine feste, durch Filtration nicht gut abtrennbare Substanz ausschied. Aus der siedend bereiteten und hierauf abgekühlten alkoholischen Lösung des Gesamtdestillates kristallisierten weiße Kristallflocken aus (zirka 2% vom Gewicht der verwendeten Ölsäure), die mehrere Male unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert, bei 60.5° Schmelzpunktskonstanz zeigten. Die Analysenwerte der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten, weißen Substanz wiesen auf das Vorliegen eines *Hydroxyoleons* (a) von der Formel $C_{35}H_{68}O_2$ hin.

3.471 mg Sbst.: 10.184 mg CO₂, 4.268 mg H₂O. — 0.1737 g Sbst.: Jod entspr. 6.81 cm³ 0.1 n. Thiosulfat. — 0.9647 g Sbst.: 15.71 cm³ 0.1 n. KOH.
 $C_{35}H_{66}O_2$. Ber. C 80.69, H 13.16; J. Z. 48.8; Ac. Z. 100
 Gef. „ 80.02, „ 13.76; „ „ 49.8; „ „ 91.

Der flüssige Teil des Destillates (b+c) wurde unter Zusatz von etwas Tierkohle mit größeren Mengen Alkohol gekocht, dann filtriert und das Filtrat eingedampft. Das hiebei zurückbleibende Öl gab eine Jodzahl von 99.8 statt der für Oleon berechneten von 101.0 (0.1573 g Substanz verbrauchten Jod entsprechend 12.37 cm³ 0.1 n. Th.), war also anscheinend schon vollständig frei von Hydroxyoleon. Es wurde mehrere Wochen bei —10° bis —15° stehen gelassen, wobei sich ein schwach gelb gefärbtes, festes Produkt abschied, welches unter Kühlung von der öligen Flüssigkeit getrennt wurde. Der feste Rückstand (b), welcher bei höherer Temperatur im Öl erheblich löslich ist, wog zirka 2% vom Gewicht der verwendeten Ölsäure; er zeigte, unter Zusatz von Tierkohle wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, bei 58.5° Schmelzpunktskonstanz. Der Analysenwert der im Vakuum über Chlorkalzium getrockneten, weißen, kristallinen Substanz stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel $C_{35}H_{66}O$ eines Oleons berechneten.

3.525 mg Sbst.: 10.772 mg CO₂, 4.299 mg H₂O.
 $C_{35}H_{66}O$. Ber. C 83.58, H 13.23.
 Gef. „ 83.34, „ 13.37.

Analyse, Schmelzpunkt und chemisches Verhalten deuten auf völlige Identität mit dem von TH. H. EASTERFIELD und CL. M. TAILOR¹ beschriebenen Oleon hin.

Das nach dem Abtrennen des oben geschilderten Oleons zurückbleibende Öl (c) gab zwischen 120° und 175° bei 20 mm Druck ein hell gefärbtes Destillat in einer Menge von zirka 40% des Öles, von 175° bis 230° ging bei 20 mm Druck etwa in gleicher Menge eine dunklere Flüssigkeit über, die schon durch ihren Geruch die Vermutung aufkommen ließ, daß sie mindestens teilweise aus bei der Destillation entstandenen Zersetzungprodukten bestünde. Die Analysenwerte (einschließlich der fast negativen Acetylzahl) des im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten niedriger siedenden Anteiles standen in Übereinstimmung mit den für die Formel $C_{35}H_{66}O$ eines Oleons berechneten Werten.

3'492 mg Sbst.: 10'687 mg CO₂, 4'127 mg H₂O. — 0'1985 g Sbst.: Jod entspr. 16'12 cm³ 01'n. Thiosulfat. — 1'2730 g Sbst.: 1'83 cm³ 0'1 n. KOH.
 $C_{35}H_{66}O$. Ber. C 83'58, H 13'23; J. Z. 101'0; Ac. Z. 0.
 Gef. „ 83'47, „ 13'23; „ „ 102'0; „ „ 8.

In Übereinstimmung mit der Annahme einer Zersetzung ergab der höher siedende Anteil (von c) eine Jodzahl von 74'6 (0,1720 g Substanz verbrauchten Jod entsprechend 10'11 cm³ 0'1 n. Th.).

3 g flüssiges Oleon wurden in 200 cm³ heißem Alkohol gelöst und mit dem Doppelten der äquivalenten Menge pulverisierten, reinen Hydroxylaminchlorhydrates und der dem Chlorhydrat entsprechenden in 50 cm³ Alkohol aufgeschlämmten Menge Bariumkarbonat acht Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich nach dem Erkalten und teilweisem Verdunsten des Alkohols ein helles, leicht bewegliches Öl ab. Die Ausbeute entsprach annähernd der für ein Oxim berechneten. In Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, gab die nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz verbleibende Verbindung einen für die Formel $C_{35}H_{67}ON$ eines *Oleonoxims* berechneten Stickstoffwert.

6'108 mg Sbst.: 0'125 cm³ N (21°, 745 mm).

$C_{35}H_{67}ON$. Ber. N 2'71.
 Gef. „ 2'33.

2 g Hydroxyoleon vom Schmp. 60'5° (a) wurden mit der fünf- fach äquivalenten Menge konzentrierter Schwefelsäure verrieben, die Mischung hierauf zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann mit 200 cm³ Wasser sechs Stunden gekocht. Nach dem Erkalten schied sich auf der Oberfläche eine wachsartige, braune Masse ab, die einige Male mit Wasser ausgekocht, sich aufhellte. Das Reaktionsprodukt wurde dann noch zweimal der Einwirkung von Schwefelsäure ausgesetzt und jedes Mal, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Die getrocknete Substanz wog jetzt zirka 2 g, hievon war ein Teil in heißem Alkohol unlöslich (Polymerisationsprodukte). Der lösliche Anteil wurde mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, zuletzt unter Verwendung von Tierkohle, bis schließlich eine weiße, kristalline Substanz vom konstanten Schmelzpunkt 86° zurückblieb. Der Analysenwert des im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz getrockneten

Produktes stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel $C_{35}H_{70}O_3$ eines *Dihydroxyoleons* berechneten.

3.158 mg Sbst.: 9.012 mg CO_2 , 3.581 mg H_2O .

$C_{35}H_{70}O_3$. Ber. C 77.98 H 13.11.

Gef. „ 77.83 „ 12.69.

0.4 g Oleon vom Schmp. 58.5° (b) analog behandelt, schieden eine wachsartige, gelbe Masse ab, die beim Auskochen in Wasser fast weiß wurde. Auch in diesem Fall war ein Teil, offenbar infolge von Polymerisation, in heißem Alkohol unlöslich. Der lösliche Teil ergab zuletzt unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol mehrere Male umkristallisiert, eine weiße, kristalline, bei 89° schmelzende Substanz. Der Mischschmelzpunkt mit der vorher besprochenen Verbindung vom Schmp. 86° lag bei 79°. Der Analysenwert des im Vakuum über Chlorecalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes stand auch in diesem Falle mit dem für die Formel $C_{35}H_{70}O_3$ eines *Dihydroxyoleons* berechneten in Übereinstimmung.

3.501 mg Sbst.: 10.002 mg CO_2 , 4.103 mg H_2O .

$C_{35}H_{70}O_3$. Ber. C 77.98 H 13.11.

Gef. „ 77.92 „ 13.11.

5 g flüssiges Oleon (c) wurden analog wie (a) bzw. (b) mit Schwefelsäure behandelt, wobei ein sehr viskoses, dunkles Öl erhalten werden konnte. In Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet, verblieben nach dem Abdunsten des Äthers zirka 5 g; hiervon war ein Teil in heißem Alkohol (offenbar infolge eingetretener Polymerisation) unlöslich. Dieses Polymerisat, ein dunkles, viskoses Öl, zeigte, im Vakuum über Chlorecalcium zur Gewichtskonstanz getrocknet, eine Jodzahl von 64.7 (0.0481 g Substanz verbrauchten Jod entsprechend 2.45 cm^3 0.1 n. Th.), bestand also mindestens teilweise aus noch ungesättigten Produkten (Ausgangsmaterial J. Z. 103.0). Aus der heißen, alkoholischen Lösung des löslichen Anteiles schieden sich nach dem Erkalten Kristalle ab, die durch Filtration abgetrennt und nach dem Trocknen neuerlich der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure ausgesetzt und analog wie vorher besprochen, aufgearbeitet wurden. Getrocknet und schließlich mehrere Male — zuletzt unter Zusatz von Tierkohle — aus Alkohol umkristallisiert, lag der Schmp. konstant bei 90°. Der Mischschmelzpunkt mit dem

Dihydroxyoleon vom Schmp. 86° lag bei 78°, der mit jenem vom Schmp. 89° bei 83°. Der Analysenwert des im Vakuum über Chlорcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes stand auch in diesem Fall in Übereinstimmung mit dem für die Formel $C_{35}H_{70}O_3$ eines *Dihydroxyoleons* berechneten.

2731 mg Sbst.: 7792 mg CO_2 , 3062 mg H_2O .

$C_{35}H_{70}O_3$. Ber. C 77.98 H 13.11.

Gef. „ 77.81 „ 12.55.

100 g des offizinellen Rizinusöls wurden nach der Vorschrift von KRAFFT¹³ der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen und das übergehende, hell gelbe, ölige Destillat wiederholt rektifiziert, bis der bei 165° unter 20 mm Druck siedende Anteil nach dem Erkalten zu einer in weißen, langen Nadeln kristallisierenden und bei 24.5° schmelzenden Masse erstarrte, deren Jodzahl mit der für die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ einer *Undecylensäure* berechneten übereinstimmte.

0.1535 g Sbst.: Jod entspr. 16.32 cm³ 0.1 n. Thiosulfat.

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. J. Z. 137.8.

Gef. „ „ 143.9.

Je 10 g *Undecylensäure* wurden hierauf im Verlauf einer halben Stunde in eine mäßig warme, 20%ige Ammoniaklösung eintropfen gelassen und dann aus der Lösung durch langsames Versetzen mit einer heißen Lösung von 5 g Chlорcalcium in 200 cm³ Wasser unter gutem Rühren das Calciumsalz der *Undecylensäure* als weißer, körniger Niederschlag ausgefällt. Die weitere Reinigung erfolgte genau wie bei dem Salz der Ölsäure beschrieben wurde. Die Ausbeuten entsprachen etwa 70% der berechneten Menge. Der Analysenwert des im Vakuum über Chlорcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten *undecylensauren Calciumsalzes* stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel $(C_{10}H_{19}COO)_2Ca$ berechneten Wert.

6.485 mg Sbst.: 2.118 mg $CaSO_4$

$(C_{10}H_{19}COO)_2Ca$. Ber. Ca 9.86.

Gef. „ 9.65.

¹³ F. KRAFFT, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1877) 2035.
Monatshefte für Chemie, Band 67

Das Calciumsalz wurde vor der Destillation analog wie dasjenige der Ölsäure mit 50 % seines Gewichtes an Calciumoxyd vermischt, worauf bei einer Temperatur von 90°—120° und 20 mm Druck ein hell gefärbtes Destillat überging, welches bald zum großen Teil zu einer schwach gelb gefärbten Masse erstarrte (zirka 50 % der für Undecylenon berechneten Menge). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnte eine weiße, kristalline Substanz vom konstanten Schmp. 51° erhalten werden. Sie ist leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Der Analysenwert des im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes stand in Übereinstimmung mit dem für die Formel $C_{21}H_{38}O$ eines *Undecylenons* berechneten.

3'431 mg Sbst.: 10'298 mg CO_2 , 3'791 mg H_2O . — 0'1484 g Sbst.: Jod entspr. 18'89 cm^3 0'1 n. Thiosulfat.

$C_{21}H_{38}O$. Ber. C 82'28 H 12'50; J. Z. 165'7.
Gef. „ 81'98 „ 12'37; „ „ 161'6.

Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung.

(VIII. Mitteilung)¹

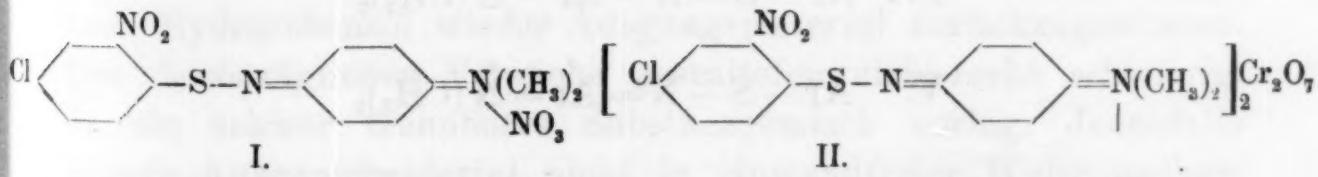
Von

E. RIESZ

(Eingegangen am 11. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 10. 1935.)

Bei den bisherigen Oxydationsversuchen an Verbindungen, welche die Atomgruppierung $\text{ArS}-\text{NHAr}_1$ enthalten, wurden einerseits starke Oxydationsmittel wie Natriumbichromat, Wasserstoffsuperoxyd etc. angewandt, andererseits wurde meist in essigsaurer Medium gearbeitet. Nur in der VI. Mitteilung² waren bereits Oxydationsversuche unter Anwendung von Bleisuperoxyd in organisch-neutralem Medium nach der Methode von H. LECHER³ beschrieben worden, in welchen — allerdings vergeblich — versucht wurde, eventuell intermediär auftretende Radikale mittels Diazomethan abzufangen.

In vorliegender Arbeit wurde die gelinde Oxydation des bereits in der III. Mitteilung⁴ beschriebenen Kondensationsproduktes von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und ass. Dimethyl-p-phenylen-diamin, welches bei saurer Oxydation chinoide Oxydationsprodukte lieferte, in indifferentem Lösungsmittel studiert. Bevor hierauf näher eingegangen werden soll, möge zunächst zum besseren Verständnis des Folgenden die bereits in der III. Mitteilung beschriebene Reaktion mit Salpeter- und Chromsäure an Hand der folgenden Formeln schematisch rekapituliert werden.



¹ VII. Mitteilung: Mh. Chem. 58 (1931) 170 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 140 (1931) 170. — Herrn Professor Dr. St. GOLDSCHMIDT, Karlsruhe, Techn. Hochschule, bin ich für die wertvollen Ratschläge, die er mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit zukommen ließ, zu großem Dank verpflichtet.

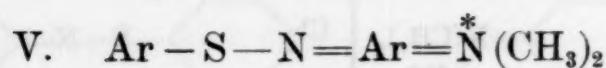
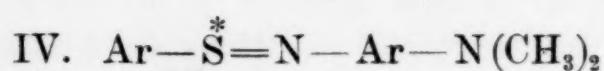
² *Mh. Chem.* **58** (1931) 147 bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **140** (1931) 147.

³ H. LÜCHER, K. KÖBERLE, P. STÖCKLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 423.

⁴ Mh. Chem. **49** (1928) 33 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **137** (1928) 33.

In einem Falle entsteht also ein chinoides Nitrat (I), im anderen Falle ein chinoides Bichromat (II). Für letzteres war in der erwähnten III. Mitteilung noch von einer Formulierung abgesehen worden⁵.

Wurde nun das Schwefelanilid des ass. Dimethyl-p-phenylen-diamins in Äther oder in Chloroform gelöst und mit Bleisuperoxyd geschüttelt, so trat spontan eine dunkelgrüne Färbung auf, die nach einiger Zeit in ein trübes Rotbraun überging. Wurde dagegen die dunkelgrüne Lösung in einer Kältemischung stehen gelassen, so ging sie erst nach längerem Stehen in das trübe Rotbraun über. Die Annahme, daß die intensive Grünfärbung durch das Auftreten eines Chinhydrons bedingt sei, wurde dadurch ausgeschaltet, daß gleiche Mengen der ursprünglichen nicht oxydierten Lösung und der schließlich resultierenden trüben rotbraunen Lösung — also gleiche Mengen Ausgangsmaterial und gleiche Mengen ev. Chinons — beim Vereinigen nicht diese Grünfärbung ergaben. Es lag daher die Vermutung nahe, daß diese intensive Verfärbung durch das temporäre Auftreten einer freien Valenz und die dadurch bedingte Ungesättigtheit bewirkt sei. Was nun die Art dieser freien Valenz anbelangt, so ist sehr naheliegend anzunehmen, daß ein Wasserstoffatom wegoxydiert wird, so daß dann in Übereinstimmung mit der Annahme LECHERS⁶ entweder ein Radikal mit zweiwertigem Stickstoff (III), oder eines mit dreiwertigem Schwefel (IV) vorläge. Außerdem ist aber auch noch ein Radikal mit vierwertigem Stickstoff (V) möglich.



Die Auffassung des Vorliegens eines Radikals fand darin eine Stütze, daß sich die grüne Lösung mit Hydrazobenzol bzw. Hydrochinon wieder entfärben (reduzieren) ließ. Es wurde nun versucht, durch Titration mit Hydrochinonlösung 1. die Halt-

⁵ Mh. Chem. 49 (1928) 49 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 137 (1928) 40.

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 424.

barkeit der grünen Lösung nach Zeit und Temperatur zu prüfen, 2. die eventuell auftretende Menge eines freien Radikals quantitativ festzustellen. Die Oxydation selbst wurde bei zirka 0° vorgenommen, bei tieferen Temperaturen verläuft die Oxydation viel langsamer. Zunächst wurde konstatiert, daß zur Entfärbung einer derartig bereiteten grünen Lösung sofort nach ihrer Herstellung dieselbe Anzahl cm^3 einer Hydrochinonlösung gleicher Normalität verbraucht wurde. Daraus würde folgern, daß das Schwefelanilid durch Wegoxydation des gesamten Iminowasserstoffes zu 100 % in ein Radikal verwandelt wurde. Die Haltbarkeit dieses Radikals wurde nun in den Zeiten 1, 2 und 4 Stunden und bei den Temperaturen 3° , -7° und -60° untersucht. In der folgenden Tabelle ist die cm^3 -Anzahl der zur Entfärbung von je $5cm^3$ Radikallösung nötigen Hydrochinonlösung derselben Normalität angegeben, woraus sich der Prozentsatz an noch vorhandenem Radikal ergibt.

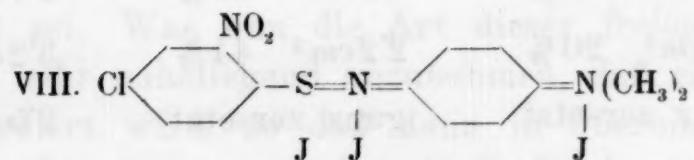
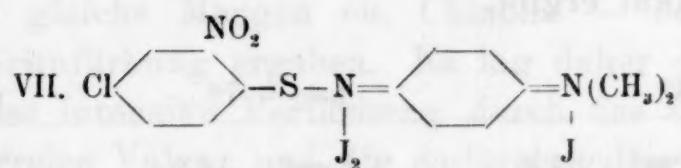
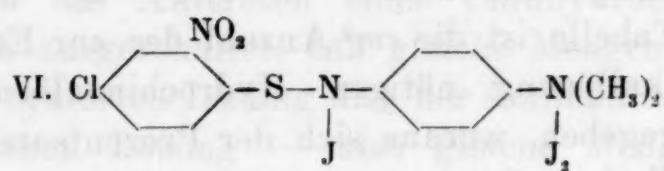
	$t = 3^\circ$	$t = -7^\circ$	$t = -60^\circ$
$h = 1^h$	$1.7 cm^3$ 34 %	$2.2 cm^3$ 44 %	$4.7 cm^3$ 94 %
$h = 2^h$	$1.0 cm^3$ 20 %	$2.2 cm^3$ 44 %	$3.2 cm^3$ 64 %
$h = 4^h$	ganz zersetzt	ganz zersetzt	$2.5 cm^3$ 50 %

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, daß bei -60° nach 1 Stunde fast noch alles Radikal vorhanden ist, es zersetzt sich langsam, nach 4 Stunden sind aber immer noch 50 % vorhanden. Bei 3° bzw. -7° geht die Zersetzung viel rascher vor sich, nach 4 Stunden sind beide Lösungen schon ganz zersetzt.

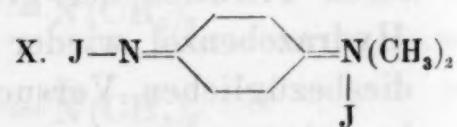
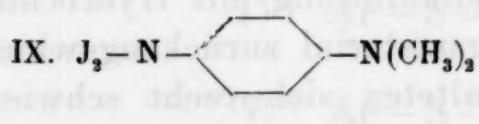
Der nächste Schritt war nun, zu versuchen, ob es möglich sei, durch Titration der grünen Radikallösung mit Hydrochinon bzw. Hydrazobenzol wieder Ausgangsmaterial zurückzugewinnen. Die diesbezüglichen Versuche gestalteten sich recht schwierig, da ein schwer trennbares Substanzgemisch vorlag. Jedenfalls konnte Ausgangsmaterial nicht in einwandfreier Weise nachgewiesen werden. Dagegen wurde 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyl-disulfid isoliert. Dieser Befund läßt die Oxydationsreaktion in einem etwas anderen Licht erscheinen. Es ist nämlich einerseits möglich, daß das Radikal sekundär unter Aufspaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung in Disulfid zerfällt, andererseits können aber auch schon in der ursprünglichen, oxydierten Lösung Radikalfragmente, unter anderem $Ar-S-$ vorhanden sein. Für

den Fall, daß 2 Radikalfragmente gleichzeitig vorliegen, bedeutet natürlich der gefundene Hydrochinonverbrauch keine 100 %ige Bildung beider Radikale.

Zur Ergründung des der grüngefärbten Lösung zugrundeliegenden Körpers wurde nun Jod auf die oxydierte Lösung zur Einwirkung gebracht, um an die eventuell vorhandenen freien Valenzen Jod zu addieren. Zu Vergleichszwecken wurde aber auch eine Lösung des nicht oxydierten Ausgangsmaterials mit Jod zur Reaktion gebracht. In letzterem Falle wurde ein Perjodid erhalten, das 3 Jodatome enthielt und für welches die drei Strukturformeln VI, VII, VIII theoretisch möglich wären.

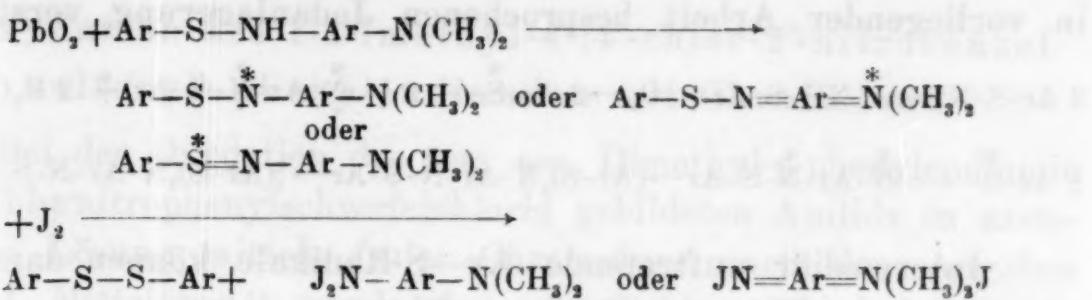


Die Einwirkung von Jod auf die oxydierte grüngefärbte Lösung des Schwefelanilids verlief in charakteristischer Weise anders. In diesem Falle wurden nämlich Spaltprodukte erhalten, darunter eine jodhaltige, praktisch schwefelfreie Verbindung, der die Formel IX oder X zukommen dürfte. Beim Behandeln mit Wasser

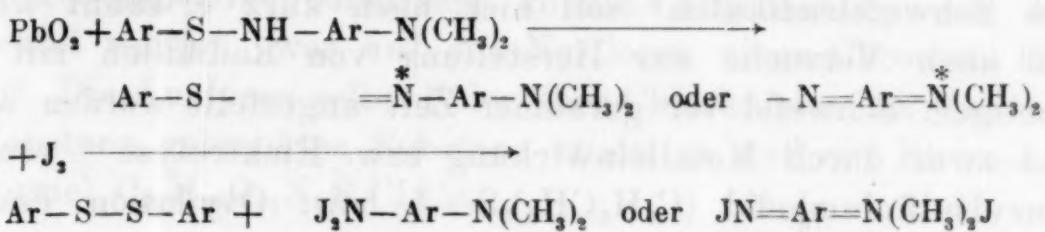


zeigt dieses Produkt zunächst keine Reaktion auf Jodionen, nach längerem Stehen mit Wasser jedoch eine sehr starke — wohl infolge von Verseifung —, ein Umstand, der auch für diese Formulierungen spricht. Außerdem konnte noch Dichlordinitro-phenyldisulfid isoliert werden. Die Reaktion, die zu dieser Jodverbindung führt, kann nach zwei Hauptschemen interpretiert werden, je nachdem man sekundäre Spaltung erst durch das Jod oder schon primäre Spaltung durch das Bleisuperoxyd annimmt.

a) sekundäre Spaltung



b) primäre Spaltung

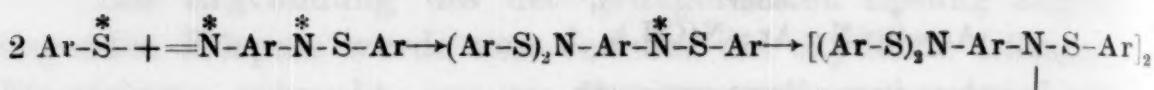


Man sieht also, daß schon bei einer so gelinden Behandlung, wie sie die PbO_2 - bzw. die Jod-einwirkung darstellt, primär oder erst sekundär — was noch nicht entschieden ist — die Schwefel-Stickstoff-Bindung gespalten wird. Bei einer so energischen Behandlung wie der Eisessig-Bichromat-einwirkung wird demnach um so eher eine Spaltung zu erwarten sein. Gewiß, bei geeignet besetzter p-Stellung können ungespaltene chinoide Verbindungen wie Ar-S-N=Ar=O bzw. $\text{Ar-S-N=Ar=}\overset{*}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_3$ erhalten werden, letzteres Nitrat in saurem Medium. In allen anderen Fällen wird man jedoch auf Grund vorliegender Ergebnisse zunächst Spaltung anzunehmen haben, worauf sich dann die Spaltstücke wieder vereinigen können, was paarweise oder auch nicht paarweise erfolgen kann. Im Falle des nicht weiter substituierten Chlornitrophenylschwefelanilids scheint nun tatsächlich eine paarweise Wiedervereinigung einzutreten, da Ausgangsmaterial und Oxydationsprodukt bis auf das Molekulargewicht analytisch im wesentlichen übereinstimmen⁷. Im Falle des aus p-Phenylendiamin hergestellten Schwefelanilids⁸ scheinen jedoch nach der Oxydation drei Chlornitrophenylschwefelreste statt der zwei ursprünglichen am p-Phenylendiaminrest zu hängen, wobei über Molekulargröße bzw. die Bindungsweise dieser drei Reste vorläufig noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann.

⁷ II. Mitteilung, Mh. Chem. 48 (1927) 645 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 136 (1927) 645.

⁸ III. Mitteilung, Mh. Chem. 49 (1928) 31, 32, 35, 36 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 31, 32, 35, 36.

Doch kann man sich den Reaktionsverlauf eventuell analog der in vorliegender Arbeit besprochenen Jodanylagerung vorstellen.



Intermediär auftretende Ar-S-Radikale können dann zur Disulfid- bzw. Thianthrenbildung führen.

Im Hinblick auf die erwähnte Möglichkeit der Existenz von Schwefelradikalen⁹ soll hier noch kurz erwähnt werden, daß auch Versuche zur Herstellung von Radikalen mit dreiwertigem Schwefel vor geraumer Zeit angestellt worden waren, und zwar durch Metalleinwirkung bzw. Elektrolyse¹⁰ von Tribenzylsulfiniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{S}-\text{J}$ bzw. Oxydation des entsprechenden Anilids. Die diesbezüglichen Versuche waren allerdings aus äußersten Gründen noch vor Erhalt eindeutiger Ergebnisse unterbrochen worden. Was die Herstellung des Tribenzylsulfiniumjodids betrifft, so wurde zunächst nach FR. FICHTER und PH. SJÖSTED¹¹ Tribenzylsulfiniumsulfat aus Benzylalkohol, Eisessig und Schwefelsäure hergestellt und dieses dann in wässriger Lösung durch Behandeln mit Jodalkali in das Wasser schwerlösliche und daraus ausfallende Jodid übergeführt. Diese Methode ist wesentlich einfacher als die von K. A. HOFFMANN und K. OTT¹² bzw. die von A. FÜLNEGGER, C. COOPER und G. JARROW¹³ angegebene.

Um abzuschließen, soll die Tatsache festgehalten werden, daß die Oxydation von Verbindungen, welche die Schwefel-Stickstoff-Bindung enthalten, nicht nach einem einheitlichen Schema verläuft, daß sie vielmehr von der Wahl des Oxydationsmittels, des Mediums und von den vorhandenen Substituenten abhängt. Gemeinsam ist allen Verbindungen mit der Gruppierung —S—NH— die große Empfindlichkeit gegen oxydative Einflüsse, doch zu seiner Aufklärung ist jeder einzelne Fall separat für sich zu untersuchen.

⁹ Vgl. die Arbeiten von A. SCHÖNBERG und Mitarbeitern auf diesem Gebiete aus den letzten Jahren. Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1864; **66** (1933) 1932; Naturwiss. **21** (1933) 561; Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 17.

¹⁰ Gemeinsam mit E. GEBAUER-FÜLNEGGER. Prof. Dr. E. GEBAUER-FÜLNEGGER, mit welchem die ersten 4 Mitteilungen dieser Publikationsserie erfolgten, fiel leider im November 1934 in Chicago einem tödlichen Laboratoriumsunfall zum Opfer.

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3428.

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 4934.

¹³ J. chem. Soc. London **111** (1917) 809—814; Chem. Zbl. I. (1918) 825.

Versuchsteil ¹⁴.

I. Oxydation des 1-Dimethyl-4-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-phenylendiamins mit Chromsäure.

Bei der Oxydation des aus ass. Dimethyl-p-phenylen-diamin und Chlornitrophenylschwefelchlorid gebildeten Anilids in azetonischer Lösung mittels freier Chromsäure nach den Angaben der III. Mitteilung ¹⁵ wurde eine rotgefärbte, chromhaltige Substanz erhalten. Beim Versetzen dieses Produktes in schwefelsaurer Lösung mit Jodnatrium konnte Abscheidung von Jod beobachtet werden, was auf das Vorliegen eines Chromats hinweist ¹⁶. Die Analysen selbst ¹⁷ der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz stimmten auf ein Bichromat der Formel $C_{28}H_{26}O_{11}N_6S_2Cl_2Cr_2$.

0'0938 g Sbst.: 0'1308 g CO_2 , 0'0238 g H_2O . — 0'0978 g Sbst.: 8'05 cm^3 N (20° 756 mm). — 0'1215 g Sbst.: 0'0394 g $AgCl$, 0'0708 g $BaSO_4$. — 4'948 mg Sbst.: 0'883 mg Cr_2O_3 .

$C_{28}H_{26}O_{11}N_6S_2Cl_2Cr_2$. Ber. C 39'01, H 3'04, N 9'76, S 7'44, Cl 8'23, Cr 12'07
Gef. „ 38'03, „ 3'38, „ 9'54, „ 8'00, „ 8'02, „ 12'23.

II. Oxydation des 1-Dimethyl-4-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-phenylendiamins mit Bleisuperoxyd.

Wurde 1-Dimethyl-4-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-phenylen-diamin in Äther oder in Chloroform gelöst und dann mit überschüssigem Bleisuperoxyd geschüttelt, so trat eine intensive Grünfärbung auf. Dieselbe ging nach einiger Zeit in ein trübes Rotbraun über. Wurde nun letztere rotbraune Lösung nach dem Filtrieren mit der gleichen Menge nicht oxydierter Lösung des Ausgangsmaterials behandelt, konnte keine Verfärbung beobachtet werden, wie sie durch Chinhydrongbildung hervorgerufen worden wäre (durch gleiche Mengen des Ausgangsmaterials und eventuell gebildeten Chinons). Die intensive Grünfärbung ist daher nicht durch Chinhydrongbildung, sondern durch Auftreten einer freien Valenz zu erklären.

¹⁴ Ein Teil der Mikroanalysen wurde von Herrn Dr. FÜNER, Technische Hochschule Karlsruhe, ausgeführt.

¹⁵ Mh. Chem. **49** (1928) 39 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **137** (1928) 39.

¹⁶ In der erwähnten III. Mitteilung gelang der Nachweis sechswertigen Chroms nicht.

¹⁷ Vgl. III. Mitteilung, Mh. Chem. **49** (1928) 40 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **137** (1928) 40.

a) quantitative Verfolgung der Oxydationsreaktion.

Zur Herstellung einer 1/60 n-Lösung des Schwefelanilids (Molgew. 323.46) wurden 1.0782 g in 200 cm³ absolutem Äther gelöst und des weiteren zur Herstellung einer 1/60 n-Hydrochinonlösung (Molgew. 110, Äquivalentgew. 55) 0.0916 Hydrochinon in 100 cm³ absolutem Äther. 100 cm³ der 1/60 n-Anilidlösung wurden in einer Kältemischung auf -5° abgekühlt und mit 12 g Bleisuperoxyd (Molgew. 239, 23.9 g sind also 100 cm³ einer einmolaren Lösung äquivalent, 12 g sind also ein 30-facher Überschuß gegenüber 100 cm³ einer 1/60 n-Lösung) zwei Minuten lang geschüttelt, filtriert und vom Filtrat dreimal 25 cm³ und zweimal 5 cm³ entnommen. Die entnommenen 5 cm³ grüngefärbter Radikallösung wurden mit 1/60 n normaler Hydrochinonlösung titriert, bis die Grünfärbung wieder der ursprünglichen Farbe Platz gemacht hatte, wozu bei beiden angestellten Versuchen gerade auch 5 cm³ Hydrochinonlösung notwendig waren. Aus diesem Befunde wäre der Schluß denkbar, daß die oxydierte, grüne Lösung zu 100% ein Radikal gelöst enthält.

Mit den weiter entnommenen, früher erwähnten dreimal 25 cm³ der Radikallösung wurde nun dessen Haltbarkeit nach Temperatur und Zeit untersucht. Die ersten 25 cm³ wurden nach dem Filtrieren auf 3° gehalten, die zweiten 25 cm³ auf -7° und die dritten auf -60°. Hierauf wurde nach einer, zwei und vier Stunden durch Entnehmen von je 5 cm³ und Titration mit normaler Hydrochinonlösung auf die ursprüngliche Farbe der Radikalgehalt bzw. dessen Abnahme festgestellt.

Bei der Lösung I, die auf 3° gehalten war, wurden verbraucht:

nach 1 ^h	1.7 cm ³	Hydrochinon, entsprechend	34%	Radikal
" 2 ^h	1.0 cm ³	"	20%	"
" 4 ^h	war vollständige Zersetzung eingetreten.			

Bei der Lösung II, die auf -7° gehalten war, wurden verbraucht:

nach 1 ^h	2.2 cm ³	Hydrochinon, entsprechend	44%	Radikal
" 2 ^h	2.2 cm ³	"	44%	"
" 4 ^h	war vollständige Zersetzung eingetreten.			

Bei der Lösung III, die auf -60° gehalten war, wurden verbraucht:

nach 1 ^h	4.7 cm ³	Hydrochinon, entsprechend	94%	Radikal
" 2 ^h	3.2 cm ³	"	64%	"
" 4 ^h	2.5 cm ³	"	50%	"

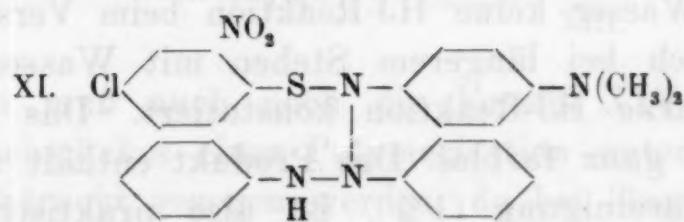
Daraus ergibt sich, daß bei möglichst tiefen Temperaturen das Radikal am haltbarsten ist, während beim Ansteigen der

Temperatur die Haltbarkeit abnimmt. An Stelle von Hydrochinon kann man auch Hydrazobenzol zu den Titrationen benützen.

b) Reduktionsversuche zur Gewinnung von Ausgangsmaterial aus der oxydierten Lösung.

Zunächst wurde Hydrochinon als Reduktionsmittel verwendet, doch fiel es schwer, aus dem offenbar entstehenden Substanzgemisch, das auch noch dieselbe Löslichkeit aufwies wie Chinon und Hydrochinon, einheitliche Substanzen zu isolieren. Es wurde daher Hydrazobenzol zur Reduktion in Anwendung gebracht.

0.65 g 1-Dimethyl-4-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-phenyldiamin wurden in Chloroform gelöst und bei -5° mit 12 g Bleisuperoxyd einige Minuten geschüttelt, hierauf filtriert und das Filtrat mit einem Überschusse an Hydrazobenzol (0.2 g) in Chloroformlösung versetzt. Dann wurde im Vakuum eingeengt und durch Versetzen mit tiefesiedendem Benzin die schwerlöslichen Anteile ausgefällt, während das leicht lösliche Hydrazo- und Azobenzol in Lösung bleiben. Der ausgefallene Niederschlag wurde zweimal mit Äther ausgekocht, wobei ein Rückstand verblieb, aus welchem eine Substanz isoliert wurde, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 212° lag und die durch ihren Schmp. als auch durch Mischschmp. als 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid identifiziert wurde. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt und fraktioniert eingedampft, es wurden hierbei keine reinen Produkte gewonnen, doch scheint neben verunreinigtem Ausgangsmaterial (also Schwefelanilid) noch freies ass. Dimethyl-p-phenyldiamin (entstanden durch Abspaltung des Chlornitrophenylschwefelrestes) und möglicherweise auch ein Anlagerungsprodukt des Radikals an halboxydiertes Hydrazobenzol vorzuliegen (Formel XI).



Die Analysenresultate einer Fraktion standen jedenfalls mit einer derartigen Formulierung in gewisser Übereinstimmung.

7.870 mg Sbst.: 0.892 cm³ N (18° 759 mm). — 5.163 mg Sbst.: 2.60 mg BaSO₄.

Formel XI (C₂₆H₃₄O₂N₅SCl) Ber. N 13.85, S 6.34.

Gef. „ 13.28, „ 6.92.

III. Einwirkung von Jod auf 1-Dimethyl-4-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-phenylenediamin und dessen Oxydationsprodukt.

Zu einer 1/100 n-Chloroformlösung des Schwefelanilids wurden gleichviel Kubikzentimeter einer 1/50 n chloroformischen Jodlösung zugesetzt, also 2 Äquivalente Jod. Hiebei fiel ein roter Niederschlag aus, der sich beim Stehen in schwarzgefärbte Kristalle umwandelt. Beim Zerreiben im getrockneten Zustande ergeben sie jedoch wieder ein rotes Pulver. Dasselbe gibt beim Versetzen mit Wasser nur eine ganz schwache HJ-Reaktion auf Zusatz von Silbernitrat, die auch bei längerem Stehen mit Wasser nicht stärker wird. Dagegen färbt sich das Wasser langsam bläulich an. Die Analysen der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz stimmten auf ein Trijodid C₁₄H₁₃O₂N₃SClJ₃, vgl. Formeln VI, VII und VIII.

5.322 mg Sbst.: 4.64 g CO₂, 0.96 g H₂O. — 9.260 mg Sbst.: 0.510 cm³ N (18° 759 mm).

— 8.450 mg Sbst.: 3.02 mg BaSO₄. — 7.166 mg Sbst.: 7.12 mg AgJ.

C₁₄H₁₃O₂N₃SClJ₃. Ber. C 23.88, H 1.86, N 5.98, S 4.56, J 54.13.

Gef. „ 23.78, „ 2.02, „ 6.45, „ 4.91, „ 53.7.

Wird die analysenreine Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet, so verändert sie sich unter Verlust von Jod (Bildung von Dijodid).

Nun wurden 50 cm³ 1/100 n-Chloroformlösung des Schwefelanilids bei —5° mit 4 g Bleisuperoxyd einige Minuten geschüttelt, filtriert und mit 25 cm³ einer 1/50 n-Jodlösung in Chloroform (1 Äquivalent) versetzt, wobei ein braunes Produkt ausfiel, welches abfiltriert wurde. Diese ausgefallene Substanz gibt anfänglich in Wasser keine HJ-Reaktion beim Versetzen mit Silbernitrat, doch bei längerem Stehen mit Wasser wurde dann eine sehr starke HJ-Reaktion konstatiert. Das Wasser bleibt hiebei jedoch ganz farblos. Das Produkt enthält nur mehr eine Schwefelverunreinigung (1%), ist also praktisch schwefelfrei. Die Analysen stimmten auf eine Verbindung der Formel IX bzw. X, die durch Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung und Jodanlagerung an den Dimethyl-p-phenylenediaminrest entstanden sein muß.

4.504 mg Sbst.: 4.06 mg CO₂, 0.91 mg H₂O. — 7.060 mg Sbst.: 7.90 mg AgJ. — 7.859 mg Sbst.: 0.67 mg BaSO₄.

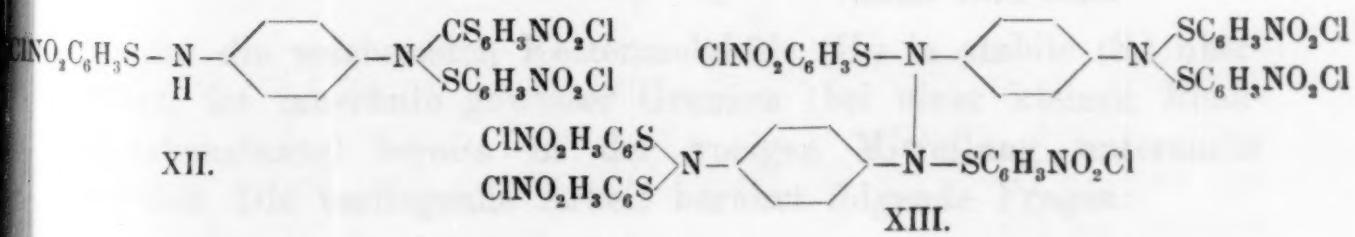
$C_8H_{16}N_2J_2$. Ber. C 24.75, H 2.60, J 65.43.
Gef. „ 24.58, „ 2.26, „ 60.90.

Der zu geringe Jodwert dürfte seine Ursache in der Verunreinigung bzw. der Instabilität der Jodverbindung haben, die leicht Jod verliert.

Wird das chloroformische Filtrat des braunen Produktes mit Wasser geschüttelt, so wird das Chloroform entfärbt, während sich das Wasser violett färbt, ohne jedoch eine positive HJ-Reaktion zu geben. Außerdem konnte in diesem Chloroformfiltrat 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyldisulfid durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden (F. P. 212°).

IV. Die Umwandlungen des sym. Bis-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-1,4-diaminobenzols.

Wurde das sym. Dischwefelanilid des p-Phenyldiamins in Eisessig- oder Azetonlösung mit Chromsäure oder anderen Oxydationen oxydiert oder auch nur längere Zeit mit Eisessig gekocht, so wurde, wie in der III. Mitteilung beschrieben¹⁸, ein hellrotes amorphes Produkt erhalten (F. P. 264—270° unter Zersetzung), für welches in der erwähnten Mitteilung von einer Formulierung noch abgesehen wurde. Auf Grund der Analysenresultate und der weiteren Ergebnisse, welche die leichte Spaltbarkeit der S—NH-Bindung vor Augen führen, käme die monomolekulare Formel XII bzw. die dimolekulare Formel XIII für diese Verbindung in Betracht.

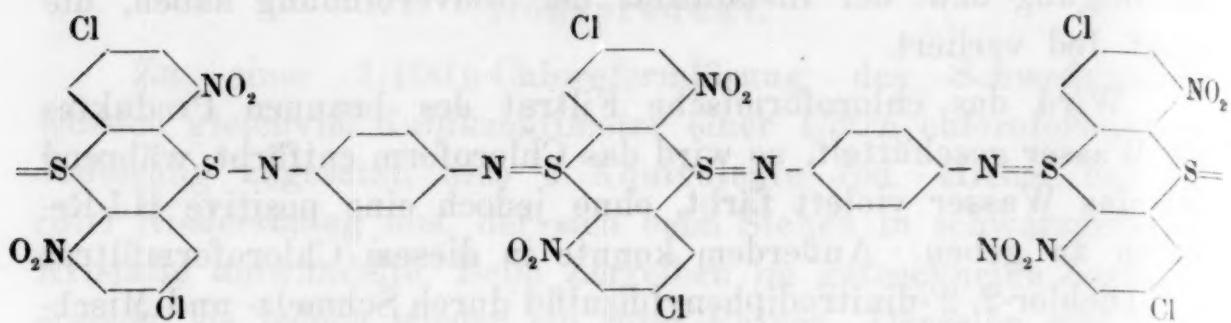


Außerdem muß auch noch die Formel XIV eines zweigliedrigen Bruchstückes einer Polymerisation unter Thianthrenbildung¹⁹ in Betracht gezogen werden, da bei längerem Kochen

¹⁸ Mh. Chem. **49** (1928) 35–36 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **137** (1928) 35–36, unter Mitarbeit von O. STRAKOSCH.

¹⁹ Vgl. Mh. Chem. **56** (1930) 24 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **139** (1930) 511.

des Dischwefelanilids mit Eisessig, wie in der III. Mitteilung beschrieben¹⁸, noch ein Produkt erhalten wurde, das seinem Verhalten und den Analysen nach ein Dinitrosodichlorthianthren sein könnte ($C_{12}H_4O_2N_2S_2Cl_2$) (F. P. 212°). (Oxydation auf Kosten der Nitrogruppe).



XIV.

Substanz Schmp. 264°—270°.

0.0989 g Sbst.: 0.1555 g CO_2 , 0.0166 g H_2O . — 0.0975 g Sbst.: 0.1536 g CO_2 , 0.0185 g H_2O . — 0.0903 g Sbst.: 8.85 cm^3 N (22° 736 mm). — 0.0958 g Sbst.: 0.0612 g $AgCl$, 0.0965 g $BaSO_4$. — 0.0781 g Sbst.: 0.0501 g $AgCl$, 0.0800 g $BaSO_4$.
 XIII $C_{48}H_{28}O_{12}N_{10}S_6Cl_6$. Ber. C 42.94, H 2.10, N 10.44, Cl 15.86, S 14.34.
 XIV $C_{48}H_{20}O_{12}N_{10}S_6Cl_6$. Ber. C 43.20, H 1.51, N 10.51, Cl 15.96, S 14.43.
 Gef. C 42.88, 42.97, H 1.88, 2.12, N 10.98, Cl 15.80, 15.87, S 13.83, 14.07.

Substanz Schmp. 212°.

0.1003 g Sbst.: 0.1549 g CO_2 , 0.0156 g H_2O . — 0.0993 g Sbst.: 0.1510 g CO_2 , 0.0126 g H_2O . — 0.1073 g Sbst.: 7.85 cm^3 N (20° 743 mm). — 0.1026 g Sbst.: 0.0852 g $AgCl$.
 $C_{12}H_4O_2N_2S_2Cl_2$. Ber. C 41.97, H 1.18, N 8.17, Cl 20.67.
 Gef. „ 42.12, 41.47, „ 1.74, 1.42, „ 8.33, „ 20.54.

¹⁸ Siehe Seite vorher.

Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen.

II. Mitteilung: Erweiterung der rechnerischen Grundlagen sowie Katalyse und verschiedene Folgereaktionen.

Von

H. DOSTAL

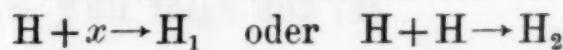
Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingegangen am 15. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

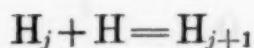
§ 1. Überblick.

In der vorliegenden Arbeit sollen die reaktionskinetischen Betrachtungen über die Polymerisation organischer Verbindungen, die in zwei früheren Arbeiten¹ begonnen wurden, fortgesetzt werden, und zwar im Hinblick auf katalytische Beeinflussungen und verschiedene mögliche Folgereaktionen. Die in den genannten Arbeiten hergeleiteten Resultate sind hier als bekannt vorausgesetzt.

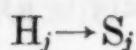
Wir setzen also ebenso wie früher voraus, daß die Polymerisation in einen langsamem Keimbildungsvorgang



und einen raschen Kettenwachstumsvorgang



zerfällt, und benutzen auch die früheren Bezeichnungen. Die Stabilisationsreaktion



welche die wachsenden Kettenmoleküle (H_j) in stabile (S_j) überführt, ist innerhalb gewisser Grenzen (bei einer kleinen Reaktionskonstante) bereits in der vorigen Mitteilung untersucht worden. Die vorliegende Arbeit berührt folgende Fragen:

1. Die Zeitabhängigkeit der polymerisierten Gesamtmenge unter verschiedenen Voraussetzungen.
2. Einfluß des sterischen Faktors auf die Polymerisation.

¹ H. DOSTAL und H. MARK, Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktionen. Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 299. Im folgenden als Arbeit I zitiert.
— H. DOSTAL, Über den Mechanismus der Polymerisationsreaktion: Isomerisation und negative Katalyse. Mh. Chem. 67 (1935) 1.

3. Einfluß der zusätzlichen Reaktion $H_j + H_k = H_{j+k}$.
4. Isomerisation und negative Katalyse im Falle eines gesteigerten Ausmaßes.

Eine weitere Arbeit soll noch bringen:

5. Genauere Untersuchung der Auswirkung des sterischen Faktors.
6. Einfluß einer positiven Katalyse der Keimbildungsreaktion.
7. Vernetzung von Kettenmolekülen.
8. Kettenzerfall.

§ 2 Die Zeitabhängigkeit der polymerisierten Gesamtmenge unter verschiedenen Voraussetzungen.

Wir knüpfen an die Betrachtungen des § 2 der vorigen Arbeit an und legen, ebenso wie dort, dem Wachstum der Kettenmoleküle die Stufenfunktion zugrunde. Indem wir uns an die Bedeutung von a erinnern (Reaktionskonstante der Keimbildung, nachdem diejenige des Kettenwachstums zu 1 gemacht worden ist), können wir für die Verteilung der Ketten verschiedener Länge als Funktion der Eigenzeit z im Fall der monomolekularen Keimbildung

$$M_n(z) = \begin{cases} a & n < z \\ 0 & n > z \end{cases} \quad (1)$$

und im Falle der bimolekularen Keimbildung

$$M_n(z) = \begin{cases} a M(z-n) & n < z \\ 0 & n > z \end{cases} \quad (2)$$

schreiben. Gleichung (2) ist identisch mit Gleichung (5) der früheren Arbeit, während sich (1) von selbst versteht. Für die auf der rechten Seite von (2) stehende Funktion $M(z)$ war seinerzeit gesetzt worden

$$M(z) = \cos(\sqrt{a} z); \quad (3)$$

diese Beziehung, die früher nur als glaubwürdig hingestellt werden konnte, wird im folgenden streng bewiesen werden.

Die gesamte polymerisierte Substanzmenge wird bei monomolekularer Keimbildung durch

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} n M_{n+1},$$

bei bimolekularer Keimbildung durch

$$S = \sum_{n=2}^{\infty} n M_n$$

dargestellt (im ersten Fall sind die monomeren Polymerisationskeime mitgezählt). Wir schreiben in beiden Fällen, der jetzigen kontinuierlichen Auffassung Rechnung tragend,

$$S = \int_0^{\infty} n M_n dn. \quad (4)$$

Zur Auswertung ist (1) bzw. (2) einzusetzen. Man erhält im monomolekularen Fall

$$S(z) = a \int_0^z n dn = az^2/2. \quad (5)$$

Da die gesamte Substanzmenge gleich 1 vorausgesetzt worden ist, muß zu jeder Zeit z

$$M(z) + S(z) = 1 \quad (6)$$

sein. Daher wird

$$M(z) = 1 - S(z) = 1 - az^2/2. \quad (7)$$

Im bimolekularen Fall folgt aus (4)

$$S(z) = a \int_0^z n M(z-n) dn \quad (8)$$

und daraus wegen (6)

$$M(z) + a \int_0^z n M(z-n) dn = 1. \quad (9)$$

Diese Integralgleichung für $M(z)$ kann leicht gelöst werden. Wir gehen von n mittels

$$n = z - w$$

zur neuen Veränderlichen w über:

$$M(z) + a \int_0^z (z-w) M(w) dw = 1$$

oder

$$M(z) + az \int_0^z M(w) dw - a \int_0^z w M(w) dw = 1.$$

Differentiation nach z ergibt

$$M'(z) + a \int_0^z M(w) dw + az M(z) - az M(z) = 0$$

und Wiederholung dieser Differentiation

$$M''(z) + a M(z) = 0. \quad (10)$$

Zur Ermittlung der vorliegenden Lösung von (10) müssen die Anfangswerte von $M(z)$ und $M'(z)$ ermittelt werden. Der Anfangswert von $M(z)$ ist natürlich

$$M(0) = 1.$$

Der Anfangswert von $M'(z)$ kann dadurch bestimmt werden, daß er nach (6) demjenigen von $S'(z)$ entgegengesetzt gleich sein muß. Man kann sicher sein, daß der Anfangswert $S'(0)$ von $S'(z)$ bei bimolekularer Keimbildung kein anderer ist als bei monomolekularer. Denn der reaktionskinetische Unterschied der beiden Fälle kommt durch den ungleichen Verbrauch der Grundsubstanz zustande, der jedoch erst bei fortschreitender Reaktion bemerkbar wird. Bei monomolekularer Keimbildung ist aber nach (5)

$$S'(z) = az,$$

also

$$S'(0) = 0.$$

Daher ist auch bei bimolekularer Keimbildung

$$S'(0) = 0 \text{ und } M'(0) = 0.$$

Die Lösung der Differentialgleichung (10) mit den eben gefundenen Anfangswerten von $M(z)$ und $M'(z)$ lautet aber

$$M(z) = \cos(\sqrt{a}z), \quad (11)$$

im Einklang mit der Annahme der vorigen Mitteilung. Aus (11) folgt

$$S(z) = 1 - \cos(\sqrt{a}z). \quad (12)$$

Mit Reihenentwicklung folgt aus (11) und (12)

$$M(z) = 1 - az^2/2 + a^2z^4/24 - \dots, \quad (13)$$

$$S(z) = az^2/2 - a^2z^4/24 + \dots. \quad (14)$$

In der Arbeit I hatten wir im monomolekularen Fall

$$M(z) = 1 - az - az^2/2 \quad (15)$$

und im bimolekularen Fall

$$M(z) = 1 - 2az - az^2/2 + a^2z^4/24 \quad (16)$$

gefunden. Der Vergleich von (7) mit (15) und von (13) mit (16) zeigt den Einfluß unserer kontinuierlichen Auffassung. Der Wegfall der linearen Glieder $-az$ in (15) bzw. $-2az$ in (16) ist sicherlich eine Einbuße an Genauigkeit. Dagegen stellen die in (16) fehlenden höheren Glieder der cos-Reihe (13) eine Verbesserung dar. Sie fehlen deswegen in (16), weil bei der Herleitung dieser Formel in der Arbeit I ein Approximationsverfahren nach dem ersten Schritt abgebrochen worden war. Der Wegfall von $-az$ bzw. $-2az$ ist solange nicht störend, als z neben z^2 vernachlässigbar, also z groß gegen 1 ist. (Von früher wissen wir ja auch, daß ein großes z die Bedingung für die Anwendbarkeit der Stufenfunktion ist.) Damit dies in unseren Betrachtungen angenommen werden darf, muß einem merklich über Null stehenden Wert von S , etwa $S=1/100$, bereits ein $z \gg 1$ entsprechen. Da in erster Näherung

$$S = az^2/2$$

gilt, muß gefordert werden, daß die Gleichung

$$az^2/2 = 1/100$$

mit einem $z \gg 1$ erfüllt werden kann. Die Bedingung hierfür ist

$$a \ll 1/50.$$

Diese Forderung darf bei den in Betracht kommenden Polymerisationsprozessen als ausreichend erfüllt betrachtet werden, da die Konstante a das Verhältnis von Keimbildungs- und Kettenwachstumsgeschwindigkeit darstellt.

Nach diesen Vorbereitungen wenden wir uns der Betrachtung derjenigen Funktion zu, welche den Vorzug hat, einer unmittelbaren experimentellen Bestimmung zugänglich zu sein. Es ist dies die Abhängigkeit des polymerisierten Substanzbruchteiles S von der gewöhnlichen Zeit t . Die Zeit t hängt mit der Eigenzeit z zusammen durch die Gleichung

$$dz/dt = M$$

oder

$$t = \int_0^z dz/M(z). \quad (17)$$

Die Verbindung einer Darstellung $S = S(z)$ mit (17) gibt eine

Parameterdarstellung der jetzt betrachteten Funktion. Im monomolekularen Fall lautet diese Parameterdarstellung

$$\begin{cases} S = az^2/2 \\ t = \int_0^z \frac{dz}{1 - az^2/2}, \end{cases} \quad (18)$$

im bimolekularen Fall

$$\begin{cases} S = 1 - \cos(\sqrt{a}z) \\ t = \int_0^z \frac{dz}{\cos(\sqrt{a}z)}. \end{cases} \quad (19)$$

Mit der Substitution

$$z = \zeta / \sqrt{a}, \quad t = \tau / \sqrt{a},$$

die auf eine proportionale Maßstabänderung beider Zeitmaßstäbe hinausläuft, wird aus (18)

$$\begin{cases} S = \zeta^2/2 \\ \tau = \int_0^{\zeta} \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2/2} \end{cases} \quad (18')$$

und aus (19)

$$\begin{cases} S = 1 \cos \zeta \\ \tau = \int_0^{\zeta} d\zeta / \cos \zeta. \end{cases} \quad (19')$$

In (18'), (19') ist ζ anstatt z der Parameter. Bei dieser Formulierung verschwindet jede numerische Konstante. Die Kurve sieht also für alle Werte a gleich aus, wenn man von der Willkür des Achsenmaßstabes absieht. Die in der Arbeit I reproduzierten Kurven für $a = 1/1000$ und $a = 1/69300$ bestätigen dieses Ergebnis. Der am meisten charakteristische Kurvenpunkt ist der Wendepunkt in der Mitte. Er entspricht einem bestimmten S -Wert zwischen 0 und 1, der am einfachsten als Lösung von

$$d^2S/d\tau^2 = 0 \quad (20)$$

bestimmt werden kann. Wir führen die Rechnung nur für den bimolekularen Fall vor (der andere ist ganz ähnlich), und knüpfen daher an die Darstellung (19') an. Es ist zunächst

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{dS/d\zeta}{d\tau/d\zeta} = \sin \zeta \cos \zeta = (\sin 2\zeta)/2.$$

Ferner wird

$$\frac{d^2 S}{d \tau^2} = \frac{d}{d \tau} \left(\frac{d S}{d \tau} \right) = \frac{d}{d \zeta} \left(\frac{d S}{d \tau} \right) : \frac{d \tau}{d \zeta},$$

so daß mit (20) gleichbedeutend wird

$$\frac{d}{d \zeta} \left(\frac{d S}{d \tau} \right) = 0,$$

also

$$\frac{d}{d \zeta} \left(\frac{1}{2} \sin 2\zeta \right) = 0$$

oder

$$\cos 2\zeta = 0.$$

Die niedrigste positive Lösung hiervon ist

$$\zeta = \pi/4.$$

Der Wendepunkt liegt also in der Höhe

$$S = 1 - \cos(\pi/2) = 1 - \sqrt{2}/2 = 0.293 = 29.3\%.$$

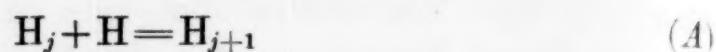
Dies gilt bei bimolekularer Keimbildung; bei monomolekularer Keimbildung hat der Wendepunkt eine ähnliche Lage ($S=1/3$), wie auch durch den Anblick der in Arbeit I reproduzierten Kurven 2 und 2a bestätigt wird. Die Gestalt der monomolekularen und der bimolekularen Kurve ist sehr wenig verschieden. In beiden Fällen reicht eine ausgesprochene „Induktionsperiode“ bis in die Nähe von $S=20\%$.

Der Vergleich der berechneten Kurven mit den an unserem Institut beobachteten ergibt, daß der Verlauf zwar in erster Näherung stimmt, jedoch ein klar erkennbarer Unterschied festgehalten werden muß: Die Induktionsperiode (d. h. die Aufwärtskrümmung der Kurve zu Beginn) endet in Wahrheit schon etwa bei $S=0.05=5\%$, worauf sich ein langes, ziemlich geradliniges Stück anschließt. Diese Tatsache führt zu dem zwingenden Schluß, daß unsere Auffassung des Polymerisationsvorganges einer Ergänzung bedarf.

§ 3. Der Einfluß des sogenannten sterischen Faktors.

Es ist bisher stets angenommen worden, daß der langsame Keimbildung ein rasches Wachstum der Kettenmoleküle gegenübersteht, welches mit einer einheitlichen Reaktionskonstante erfolgt. Es ergibt sich jedoch aus der wellenmechanischen Behandlung einer bimolekularen Reaktion, daß die Reaktions-

konstante des Kettenwachstums mit zunehmender Kettenlänge kleiner werden muß. Dieses Resultat beruht darauf, daß ein aus vielen Atomen bestehendes Molekül, um reagieren zu können, einen Zusammenstoß mit schwerer erfüllbaren Anfangsbedingungen erleiden muß, als ein einfaches Molekül. Der sogenannte sterische Faktor, der die Geschwindigkeit der Kettenwachstumsreaktion



nach diesem Gesichtspunkt reguliert, kann möglicherweise in erster Näherung durch eine Funktion

$$k(j) = e^{-\alpha j} \quad (21)$$

dargestellt werden. Die Gestalt von (21) ergibt sich daraus, daß die Anfangsbedingungen eines erfolgreichen Stoßes in einem Koordinatenraum vorzuschreiben sind, dessen Dimensionszahl mit j proportional ist. Dabei ist α eine positive Zahl. Während wir früher eine Normierung anwandten, durch welche die Reaktionskonstante von (1) gleich Eins gemacht wurde, werden wir jetzt eine Normierung wählen, welche diese Reaktionskonstante mit (21) direkt identisch werden läßt. Angesichts unserer kontinuierlichen Auffassung liegt es nahe, die Anwendbarkeit der Methoden von § 2 dadurch aufrecht zu erhalten, daß an Stelle der Kettenlänge n , die eigentlich den Polymerisationsgrad darstellt, eine transformierte Kettenlänge m eingeführt wird, die derart bestimmt ist, daß ihre Zunahme mit der gleichförmigen Geschwindigkeit Eins erfolgt. Damit dies der Fall sei, muß gelten

$$dn/dm = k(n) = e^{-\alpha n},$$

woraus m sofort durch Integration bestimmt werden kann:

$$m = \int_0^\infty e^{\alpha n} dn = \frac{e^{\alpha n} - 1}{\alpha}. \quad (22)$$

Umgekehrt ist

$$n = (1/\alpha) \ln(\alpha m + 1). \quad (23)$$

An Stelle von (4) tritt jetzt

$$S = \int_0^\infty n M_m \frac{dn}{dm} dm$$

$$= \int_0^\infty \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha m + 1) M_m e^{-\alpha n} dm.$$

Hierin sind für M_m anstatt (1) und (2) Ausdrücke einzusetzen, in denen die auf die Eigenzeit bezogene Keimbildungshäufigkeit sinngemäß abgeändert ist. Man hat sowohl bei monomolekularer wie bei bimolekularer Keimbildung eine Integralgleichung aufzulösen, die von (9) sich durch die Modifikationen unterscheidet, die sich jetzt sinngemäß ergeben. Die Durchführung sei einer späteren Gelegenheit vorbehalten.

Für den ersten Abschnitt der Polymerisation, namentlich für die Diskussion des Verlaufes der Induktionsperiode, genügt es, bei der echten Kettenlänge zu bleiben und einfach das Kettenwachstum bei einer festen Kettenlänge N abgebrochen zu denken. (Übergang zu einer Art Stufenfunktion.) Da während dieses Abschnittes die Eigenzeit z mit t praktisch zusammenfällt, möge zwischen beiden nicht unterschieden, und einheitlich die monomolekulare Formel (5) angewendet werden. Das Abbrechen des Kettenwachstums gibt bei der Berechnung von S Anlaß zu einem Massendefekt ΔS , der einfach gleich der um die Zeit $z=N$ nach rückwärts verschobenen, nach Gleichung (5) gerechneten Masse S ist: $\Delta S = (a/2)(z-N)^2$. Dieser Massendefekt wird erst wirksam zur Zeit $z=N$, wenn die ersten Ketten die kritische Länge erreicht haben. Das nach diesem Gesichtspunkt gerechnete S ergibt sich zu

$$S = \begin{cases} a/2z^2 & z < N \\ a/2z^2 - (a/2)(z-N)^2 & z > N \end{cases}$$

Eine einfache Umformung ergibt

$$S = \begin{cases} (a/2)z^2 & z < N \\ (a/2)N(2z-N) & z > N \end{cases} \quad (23)$$

Für $z=N$ ergibt sich sowohl nach der oberen wie nach der unteren Formel

$$S = (a/2)N^2.$$

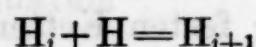
Die Stetigkeit ist daher gewahrt und, wie man leicht nachrechnet, auch die Differenzierbarkeit. Vom kritischen Zeitpunkt $z=N$ an steigt die Kurve linear. Der zugehörige S -Wert kann irgendwo oberhalb Null liegen, muß jedoch deswegen klein angenommen werden, weil nur unter dieser Voraussetzung unsere auf $z=t$ basierende Überlegung gültig ist. So kann der sterische Faktor eine verkürzte Induktionsperiode ungezwungen erklären. Eingehendere Betrachtungen seien einer späteren Gelegenheit vorbehalten.

§ 4. Die Reaktion der Ketten untereinander.

Es ist klar, daß die Reaktionen von Ketten untereinander



in den bisherigen Betrachtungen vernachlässigt worden sind. Wenn sie auch aus Gründen des sterischen Faktors erheblich langsamer verlaufen als die anderen, namentlich wenn j und k groß ist, müssen sie doch berücksichtigt werden. Es wird sich zeigen, daß sie, solange von der Grundsubstanz H noch ein gewisser Vorrat da ist, neben der Hauptreaktion



vernachlässigt werden können. Erst wenn H verbraucht ist, kommen die Reaktionen B zur Geltung. Sie verlaufen dann jedoch so langsam, daß angenommen werden darf, daß sie neben konkurrierenden Stabilisations- und Vernetzungsreaktionen zurücktreten. Nur in solchen Fällen, wo nicht die langsame Keimbildung einem raschen Kettenwachstum gegenübersteht, werden sie wichtig. Ihr Resultat in diesen Fällen soll bei einer späteren Gelegenheit untersucht werden. Der Nachweis ihrer Vernachlässigbarkeit in dem jetzt betrachteten Fall kann folgendermaßen erbracht werden:

Wir stellen zunächst einen Vergleich zwischen einem Prozeß



und einem Prozeß



mit verhältnismäßig kleinem j an. Beide stellen ein Wachstum der Kette H_k dar. Der von der Aktivierungsenergie ε herrührende Faktor

$$e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}$$

ist bei der Reaktion (B) um etwa eine Ordnung größer. Wir wollen annehmen, daß dieser Unterschied durch den sterischen Faktor gerade kompensiert wird, was ungefähr den Tatsachen entsprechen dürfte. Was den Stoßzahlfaktor anlangt, so kann man sich darauf stützen, daß die Trägheit von H_j j -mal größer ist als von H und findet daher, daß infolge der verminderten Wärmebewegung die Stoßwahrscheinlichkeit etwa um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{j}}$ vermindert wird. Da die Reaktionskonstante von (A) von uns seinerzeit zu 1 normiert war, schreiben wir der Reaktion (B) konsequenterweise eine Reaktionskonstante

$$h_j = 1/\sqrt{j}$$

zu.

Die Geschwindigkeit G des Kettenwachstums bezogen auf die gewöhnliche Zeit war bei alleiniger Geltung von (A)

$$G = 1 \cdot M = M,$$

weil eben die Reaktionskonstante 1 war. Jetzt tritt noch der von (B) herrührende Anteil additiv hinzu. Da die Kette bei einmaliger Anlagerung eines H_j sofort um j Einheiten länger wird, gibt jeder einzelne Wert j Anlaß zu einem Zusatzglied

$$j M_j h_j = \sqrt{j} M_j.$$

Summation über alle j , die wir nach früherem Brauch durch Integration ersetzen, ergibt

$$G = M + \int_0^{\infty} M_n \sqrt{n} dn. \quad (24)$$

Die Integration bis Unendlich ist als erste Näherung anzusehen. Wir beweisen jetzt, daß das zweite Glied von (19), das wir kurz mit μ bezeichnen, neben dem ersten Glied M fast stets vernachlässigt werden kann. Zunächst folgt aus der Tatsache, daß von $n=1$ aufwärts $\sqrt{n} < n$ ist,

$$\int_1^{\infty} M_n \sqrt{n} dn < \int_1^{\infty} M_n n dn,$$

und da das Intervall $(0, 1)$ offenbar keine Rolle spielt, darf auch angenommen werden

$$\int_0^{\infty} M_n \sqrt{n} dn < \int_0^{\infty} M_n n dn$$

d. h.

$$\mu < S. \quad (25)$$

Somit ist auch

$$M + \mu < M + S$$

d. h.

$$G < 1.$$

Da M nicht klein gegen Eins ist (vom Ende des Prozesses abgesehen), folgt, daß

$$Q(z) = G(z)/M(z)$$

nicht groß gegen Eins ist. Der größte im Intervall

$$0 \leq \zeta \leq z$$

angenommene Wert von $Q(\zeta)$ möge mit $Q_{max}(z)$ bezeichnet werden.

Wenn wir die Eigenzeit z jetzt durch

$$dz/dt = G$$

festlegen, wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Kettenmoleküle wiederum Eins. Die auf das jetzige z bezogene Bildungsgeschwindigkeit neuer Keime — wir nehmen den bimolekularen Fall an —, ist

$$a M^2/G,$$

so daß anstatt (2)

$$M_n(z) = \begin{cases} \frac{a[M(z-n)]^2}{G(z-n)} & n < z \\ 0 & n > z \end{cases} \quad (26)$$

gilt. Daraus folgt

$$\mu = a \int_0^z \frac{[M(z-n)]^2}{G(z-n)} \sqrt{n} dn.$$

Infolge $M \leq 1$, $M/G \leq 1$ ergibt sich hieraus

$$\mu \leq a \int_0^z \sqrt{n} dn = (2/3) a z^{3/2}. \quad (27)$$

Aus (4) und (26) folgt ferner

$$S = a \int_0^z \frac{[M(z-n)]^2}{G(z-n)} n dn \quad (28)$$

Wenn man berücksichtigt, daß

$$G(z-n)/M(z-n) = Q(z-n) \leq Q_{max}(z)$$

und

$$M(z-n) \leq M(z)$$

sein muß, folgt aus (28)

$$S > a \int_0^z \frac{M(z)}{Q_{max}(z)} n dn = \frac{a M(z)}{Q_{max}(z)} \cdot z^2/2. \quad (29)$$

Aus (27) und (29) folgt

$$\mu/S < (4/3) \sqrt{z} Q_{max}(z)/M(z). \quad (30)$$

Nur zu Beginn der Polymerisation ist \sqrt{z} keine große Zahl und nur im Schlußstadium ist $M(z)$ kleiner als von der Größenordnung 1. Zu allen anderen Zeiten folgt aus (30) wegen $\sqrt{z} > > 1$

$$\mu/S << 1,$$

also wegen $S < 1$

$$\mu << 1$$

und somit auch

$$\mu << M. \quad (31)$$

Solange z so klein ist, daß der Schluß mit $\sqrt{z} > 1$ nicht angewendet werden kann, gilt $S \ll M$. Nach (25) folgt daraus wiederum (31). Nur für den Schluß des Prozesses ist also (31) nicht bewiesen. Dort kann (31) auch gar nicht zutreffen. Die Relation (31) bedeutet, daß in (24) das zweite Glied, das wir mit μ bezeichnet hatten, neben dem ersten Glied vernachlässigt werden darf. Es ergibt sich also, daß die Berücksichtigung der Prozesse

$$H_k + H_j = H_{j+k}$$

das Gesamtbild nicht wesentlich verändert.

Die oben erwähnten Vernetzungen sind stoßmäßig wesentlich mehr begünstigt als der Prozeß (B), und nur dadurch seltener, daß sie eine größere Aktivierungsenergie erfordern.

§ 5. Isomerisation und negative Katalyse im Falle gesteigerten Ausmaßes.

Es ist aus der vorigen Mitteilung wohlbekannt, was unter Isomerisation und negativer Katalyse zu verstehen ist sowie, unter welchen Bedingungen und mit welcher Einschränkung eine negative Katalyse rechnerisch wie eine Isomerisationsreaktion behandelt werden kann. Wir ergänzen hier die dortigen Betrachtungen für den Fall, daß die Reaktionskonstante b der Stabilisationsreaktion erheblich größer ist, als dort angenommen war. In diesem Fall wird, im Gegensatz zu früher, der Prozeß von Anfang an modifiziert. Wir beschränken uns, ähnlich wie in § 2, auf den Beginn des Prozesses, in welchem infolge $M=1$ auf Grund von

$$dz/dt = M$$

zwischen z und t kein Unterschied gemacht zu werden braucht. Von sterischen Faktoren möge wiederum abgesehen werden.

Wir greifen diejenigen Ketten heraus, welche im Zeitintervall $z=h$ bis $z=h+dh$ gekeimt sind. Deren Anzahl ist adh . Zur Zeit z sind davon noch

$$adh \cdot e^{-b(z-h)}$$

wachstumsfähig, und zur Zeit $z=\zeta$ noch

$$adh \cdot e^{-b(\zeta-h)}$$

Ketten. Von diesen wird im Zeitintervall $z=\zeta$ bis $z=\zeta+d\zeta$ der Bruchteil

$$b d\zeta$$

der Stabilisation zugeführt, also

$$[adh \cdot e^{-b(\zeta-h)}] \cdot b d\zeta \quad (32)$$

Kettenmoleküle. Das verhinderte Weiterwachsen gibt, ähnlich wie in § 2, Anlaß zu einem Massendefekt des polymerisierten Substanzteiles, dessen Ausmaß zur Zeit z durch Multiplikation von (32) mit $(z-\zeta)$ bestimmt werden kann. Wenn man über ζ von h bis z integriert, ergibt sich der gesamte Massendefekt $d\Delta$ für unsere Klasse von Ketten gleich

$$\begin{aligned} d\Delta &= \int_h^z [adh \cdot e^{-b(\zeta-h)}] (z-\zeta) b d\zeta \\ &= ab dh \int_h^z e^{-b(\zeta-h)} (z-\zeta) d\zeta. \end{aligned}$$

Mit der Zerlegung

$$z-\zeta = (z-h) - (\zeta-h)$$

wird daraus

$$\begin{aligned} d\Delta &= ab dh \int_h^z (z-h) e^{-b(\zeta-h)} d\zeta \\ &\quad - ab dh \int_h^z (\zeta-h) e^{-b(\zeta-h)} d\zeta, \end{aligned}$$

und daraus folgt mit der Substitution

$$\begin{aligned} b(\zeta-h) &= x \\ d\Delta &= adh(z-h) \int_0^{b(z-h)} e^{-x} dx - (a/b) dh \int_0^{b(z-h)} x e^{-x} dx \\ &= adh(z-h)[1 - e^{-b(z-h)}] - (a/b) dh [1 - \{1 + b(z-h)\} e^{-b(z-h)}] \\ &= a(z-h) dh - (a/b) dh (1 - e^{-b(z-h)}). \end{aligned}$$

Die ohne Stabilisation zu gewärtigende Gesamtmasse unserer Kettenklasse wäre

$$dS^* = a(z-h) dh;$$

nach Subtraktion von $d\Delta$ bleibt davon

$$dS = dS^* - d\Delta = (a/b) dh (1 - e^{-b(z-h)}).$$

Integration über alle zur Zeit z in Betracht kommenden Klassen von Ketten, also von $h=0$ bis $h=z$, ergibt

$$S = \int_{h=0}^{h=z} dS = (a/b) z - (a/b^2) J,$$

wobei

$$J = b \int_0^z e^{-b(z-h)} dh$$

ist. Mit $b(z-h)=y$ wird

$$J = \int_0^{bz} e^{-y} dy = 1 - e^{-bz}.$$

Daraus folgt

$$S = (a/b^2) [e^{-bz} - 1 + bz]. \quad (33)$$

Zweimalige Differentiation ergibt den zur Abschätzung der Krümmung verwendbaren Ausdruck

$$d^2 S / dz^2 = a e^{-bz}. \quad (34)$$

Der Anfangswert von $d^2 S / dz^2$ ist a . Sobald $d^2 S / dz^2$ klein gegen den Anfangswert ist, wird die S -Kurve annähernd geradlinig. Dies ist aber nach (34) etwa von $bz=3$ angefangen der Fall. Erfahrungsgemäß wird die Kurve etwa von $S_0=1/20$ an geradlinig, wenigstens in den Fällen, die bisher untersucht worden sind. Für den Übergangszeitpunkt z_0 gilt etwa $bz_0=3$; daraus folgt

$$S_0 = (a/b^2)(e^{-bz_0} - 1 + bz_0) = (a/b^2)(e^{-3} + 2) \approx 2a/b^2,$$

also

$$b = \sqrt{2a/S_0}. \quad (35)$$

Im Fall $S_0=1/20$ ist speziell

$$b = \sqrt{40a}. \quad (35')$$

Die hier angewendete Überlegung gilt dann, wenn der geradlinige Kurvenabschnitt so frühzeitig beginnt, daß zwischen t und z noch kein Unterschied gemacht zu werden braucht.

Die Änderungen, welche an den Relationen (35) oder (35') angebracht werden müssen, wenn man von unseren Normierungen zu gewöhnlichen Einheiten übergeht, sind so naheliegend, daß darüber nicht gesprochen zu werden braucht. Die hierbei notwendige Einführung der Reaktionskonstanten des Kettenwachstums bereitet keine weitere Schwierigkeit.

Es ist klar, daß bei den eben erwähnten numerischen Verhältnissen das Kettenwachstum stark gehemmt ist. Wenn z. B. $bz=3$ ist, erreicht nur der geringe Bruchteil

$$e^{-bz} = e^{-3}$$

der Ketten das Alter z , ohne stabilisiert worden zu sein. Die Kettenlänge

$$z=3/b$$

wird also nur selten erreicht. Der Mittelwert z_m der bei gleichzeitigem Keimen erreichten Kettenlängen kann, da jetzt b die Hauptrolle spielt, durch

$$z_m = \frac{\int_0^\infty z e^{-bz} b dz}{\int_0^\infty e^{-bz} b dz} = \frac{1}{b}$$

dargestellt werden. Dies muß auch angenähert der Mittelwert im Gesamtsystem sein. Wenn man einen gewogenen Mittelwert unter Berücksichtigung der Molekulargewichte bildet, erhält man

$$z'_m = \frac{\int_0^\infty z^2 e^{-bz} b dz}{\int_0^\infty z e^{-bz} b dz} = \frac{2}{b}. \quad (36)$$

Dagegen kann nach Arbeit I beim Fehlen einer Stabilisationsreaktion als häufigste Kettenlänge etwa

$$z_\infty = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

erreicht werden. Ein Vergleich mit (36) ergibt

$$\frac{z'_m}{z_\infty} = \frac{2}{b} \cdot \sqrt{\frac{a}{2}} = \frac{\sqrt{2a}}{b}$$

Mit (35') folgt daraus

$$\frac{z'_m}{z_\infty} = \frac{\sqrt{2a}}{\sqrt{40a}} = \sqrt{\frac{1}{20}} = \frac{1}{4\sqrt{5}}.$$

Man darf sich also der Erwartung hingeben, daß es gelingt, den Polymerisationsgrad durch Ausschaltung der störenden Stabilisationsreaktion noch beträchtlich zu steigern. Voraussetzung dieser Überlegung ist natürlich, daß es wirklich eine konkurrierende Stabilisationsreaktion ist, die die verkürzte Induktionsperiode verursacht und nicht beispielsweise der Einfluß eines sterischen Faktors nach § 2, der auch durch reinstes Arbeiten nicht beseitigt werden könnte.

Das wichtigste experimentell zugängliche Element der Polymerisationsprozesse, nämlich die Ausdehnung der Induktionsperiode, wird also von mehreren Momenten beeinflußt, von denen wir bisher den sterischen Faktor und die Stabilisationsreaktion feststellen konnten. Die nächste Mitteilung wird zeigen, daß auch die positive Katalyse der Keimbildung hinzutreten kann. Es ist daher nur mit größter Vorsicht angängig, aus dem Verlauf der Induktionsperiode Schlüsse zu ziehen.

Ich bin Herrn Professor MARK für die Anregung dieser Arbeit zum größten Dank verpflichtet.

Studien zum Ramaneffekt

LI.¹ Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Mehrfach substituierte Benzole IX)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

(korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften)

W. STOCKMAIR und GR. PRINZ YPSILANTI

Aus dem physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Mit 8 Textfiguren)

(Eingegangen am 15. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Im Anhange werden die Ramanspektren der folgenden dreifach substituierten Benzole mitgeteilt: 1, 3-Dichlor-4X-Benzol mit $X = \text{NH}_2$, OH, CH_3 , CN, Br, J; 1, 4-Dichlor-2X-Benzol mit $X = \text{NH}_2$, OH, CH_3 , Br, J; 1 Methyl-4 Chlor-2X-Benzol mit $X = \text{NH}_2$, OH, Br, J. Das sind die Spektren von 15 Substanzen, die unseres Wissens bisher noch nicht bearbeitet wurden. Wegen Lichtempfindlichkeit oder Färbung oder Fluoreszenzen konnten nur in den wenigsten Fällen Aufnahmen mit ungefiltertem Licht durchgeführt werden; liegen aber nur Aufnahmen mit Filter vor, dann sind, wie bekannt, die Angaben über die CH-Valenzfrequenzen benachteiligt, da die zugehörigen Linien, von Hg erregt, in die Empfindlichkeitslücke der Emulsion fallen. Da sich bei der vorliegenden Aufgabe das Hauptinteresse auf das Frequenzgebiet unter 2000 cm^{-1} konzentriert, fällt der Nachteil nicht sehr ins Gewicht.

Diskussion der Ergebnisse.

Bevor auf die Ergebnisse der hier mitgeteilten Beobachtungen eingegangen wird, sei die Diskussion der Spektren zweifach substituierter Benzole, die in Mitteilung 45 begonnen wurde, fortgesetzt.

A) Disubstituierte Benzole. In Mitteilung 45 wurde behandelt: Die Linie 634 im *p*-, 994 im *m*-, 1037 im *o*-Derivat, sowie die in allen 3 Derivaten auftretenden Linien um 1160 und 1590 (vgl. dazu Tab. 6 von Mittg. 45); ferner wurde die vom

¹ Mitteilung L: K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) im Druck.

Substituenten X abhängige, im Bereich von 1050 bis 1300 gelegene Linie „e“ des parasubstituierten Benzols besprochen und gezeigt (vgl. ebenda Tab. 7), daß sie in $p-X\cdot C_6H_4\cdot Y$ zweimal auftritt (e und e'), und zwar bei jenen Frequenzstellen, bei denen die e -Linie im monosubstituierten $X\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot Y$ liegt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß ähnliche Gesetzmäßig-

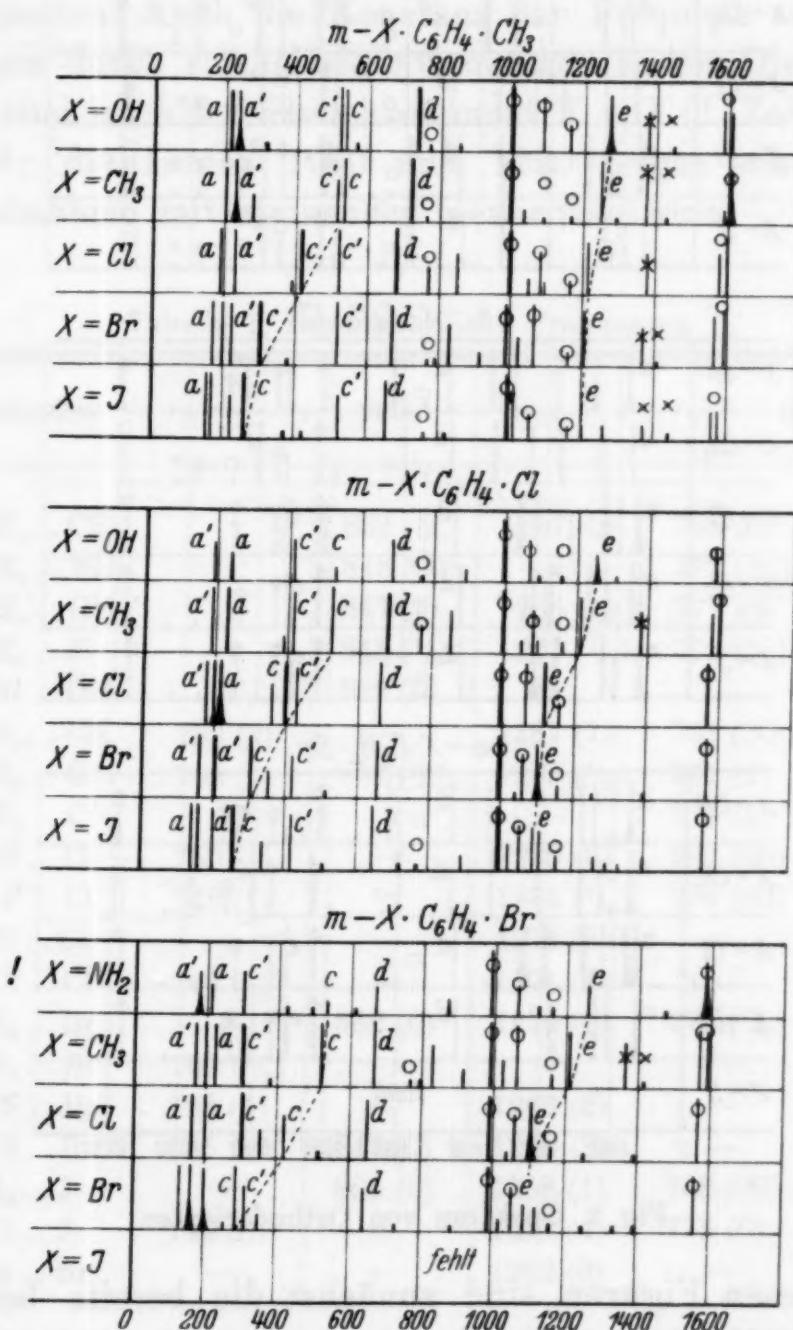


Fig. 1. Spektren von Metaderivaten.

keiten auch im Spektrum der Metaderivate aufzufinden sind. Zur Orientierung dienen die Figuren 1 und 2, die sich auf Meta- und Orthostellung beziehen und mit den gleichartig angelegten und zur Parastellung gehörigen Fig. 1 und 2 von Mittlg. 45 zu

vergleichen sind. Leider ist die Systematik wegen äußerer Schwierigkeiten für die *m*- und *o*-Stellung nicht gleich vollständig wie für die *p*-Stellung.

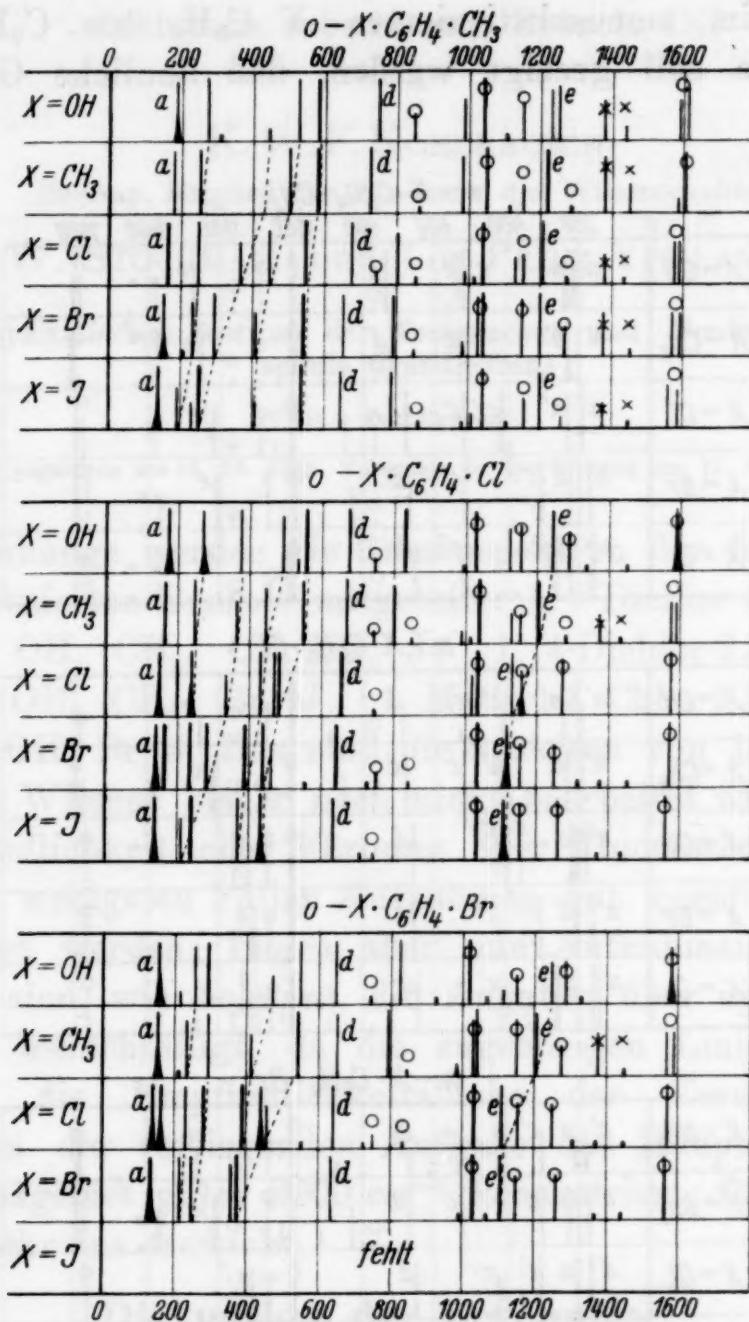


Fig. 2. Spektren von Orthoderivaten.

In diesen Figuren sind zunächst die bereits besprochenen Linien bei 1000, 1160, 1590 (Fig. 1), sowie 1037, 1160, 1590 (Fig. 2) durch Ringe, die zu inneren Schwingungen des Substituenten CH_3 gehörigen $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen bei 1375 und 1440 durch Kreuze bezeichnet.

1. Lagenkonstante Linien, die vom Substituenten nahezu unabhängig sind, dürften für Orthoderivate die Frequenzen 750 ($\frac{1}{2}$), 850 (0), 1290—1255 (2), für Metaderivate die Frequenzen

775 (0) und 1090 bis 1055 (3) sein; auch diese Linien wurden in Fig. 1 und 2 durch Ringe gekennzeichnet. Man vergleiche hiezu Tab. 1, in der *v* „verdeckt durch eine andere Linie“ bedeutet. Wenn die schwachen Linien nicht immer beobachtet bzw. angegeben wurden, so ist zu bedenken, daß sie entweder vom Untergrund verdeckt oder aber nicht als selbständige Linie, sondern als von Hgf oder Hgg erregte „Hauptlinie“ gedeutet werden konnten. Auch die Konstanz der Frequenz so schwacher Linien kann durch solche Begleitumstände leiden. Die Substanzen in Tab. 1 sind nach der Gewichtssumme $X + Y$ (1. Zahlenkolonne) angeordnet; die Linien 1090 und 1290 zeigen eine schwache Frequenzabnahme mit steigender Gewichtssumme.

Tabelle 1. Lagenkonstante Frequenzen

Substituenten	ortho			meta	
30 $\text{CH}_3 \dots \text{CH}_3$	v	862 (1/2)	1287 (0)	766 (0)	1091 (1/2)
31 $\text{CH}_3 \dots \text{NH}_2$	v	848 (00)	v	772 (1/2)	1072 (00)
32 $\text{CH}_3 \dots \text{OH}$	v	847 (2)	1256 (4)	777 (0)	1084 (4)
34 $\text{CH}_3 \dots \text{F}$	v	848 (1/2)	1277 (1/2)	775 (1/2)	1078 (3)
34 $\text{OH} \dots \text{OH}$	v	852 (0)	v	—	1078 (2)
41 $\text{CH}_3 \dots \text{CN}$	759 (2)	—	1287 (1)	791 (00)	—
51 $\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$	745 (1)	852 (00)	1279 (1/2)	771 (2)	1080 (3)
52 $\text{NH}_2 \dots \text{Cl}$	—	v	—	771 (1)	1072 (3)
53 $\text{OH} \dots \text{Cl}$	750 (1)	v	1290 (3)	769 (00)	1066 (3)
55 $\text{F} \dots \text{Cl}$	748 (1)	v	1264 (1/2)	779 (00)	1059 (4)
62 $\text{CN} \dots \text{Cl}$	—	—	1274 (2b)	—	1076 (2)
72 $\text{Cl} \dots \text{Cl}$	747 (1/2)	—	1271 (4)	—	1066 (5)
95 $\text{CH}_3 \dots \text{Br}$	—	852 (0)	1274 (2)	770 (1/2)	1065 (5)
96 $\text{NH}_2 \dots \text{Br}$	742 (1/2)	—	v	—	1062 (2)
106 $\text{CN} \dots \text{Br}$	768 (1)	—	1263 (2)	—	1074 (2)
116 $\text{Cl} \dots \text{Br}$	755 (1)	841 (0)	1252 (3)	—	1061 (3)
142 $\text{CH}_3 \dots \text{J}$	v	864 (0)	1258 (1)	762 (00)	1057 (2)
153 $\text{Cl} \dots \text{J}$	742 (0)	—	1261 (4)	773 (0)	1055 (3)
160 $\text{Br} \dots \text{Br}$	—	—	1262 (3)	—	1055 (3)

2. Die vom Substituenten *X* abhängigen Linien *a* und *c* im Metaderivat (Fig. 1) zeigen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie die *e*-Linie im Paraderivat. Ihre Lage im Spektrum von $m-X\text{C}_6\text{H}_4\text{.Y}$ stimmt überein mit der Lage der *a*- und *c*-Linie im monosubstituierten $X\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.Y}$. Dies zeigen für ausgewählte Beispiele die Tabellen 2 und 3,

die ebenso angelegt sind wie Tabelle 7 in Mittlg. 45. In der Spalte 1 sind jeweils die a - bzw. c -Frequenzen der X -Benzole (Tab. 2 von Nr. 45) angegeben; die Spalten 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 enthalten die in Diskussion stehenden Frequenzen in metasubstituiertem Toluol ($Y = \text{CH}_3$), Chlorbenzol ($Y = \text{Cl}$), Brombenzol ($Y = \text{Br}$).

Tabelle 2. Die „ a -Frequenzen“ im Spektrum der Meta- X - Y -Benzole

X	$Y = \text{H}$		$Y = \text{CH}_3$		$Y = \text{Cl}$		$Y = \text{Br}$	
	a	a	a	a'	a	a'	a	a'
NH_2	233 (3)	233 (2)	214 (2)	214 (2)	244 (5)	193 (6)	207 (2)	179 (3)
OH	238 (7)	239 (6)	214 (6)	214 (6)	241 (2)	193 (3)		fehlt
F	239 (10)	243 (8)	209 (4)	209 (4)	243 (9)	189 (7)		
CH_3	217 (8)	227 (7)	200 (4)	200 (4)	230 (7)	188 (6)	225 (6)	171 (7)
CN			220 (3)	220 (3)		197 (3)		187 (8)
Cl	196 (10)	188 (6)	230 (7)	230 (7)	193 (6d)	199 (8)	202 (6)	163 (10)
Br	181 (7)	184 (6d)	225 (6)	225 (6)	163 (10)	202 (6)	159 (5)	199 (6)
J	168 (5)	166 (6d)	222 (3)	222 (3)	156 (8)	202 (6)		fehlt
Mittel			218 (4)			195 (6)		180 (7)
	1		2	3	4	5	6	7

Tabelle 3. Die „ c -Frequenzen“ im Spektrum der Meta- X - Y -Benzole.

X	$Y = \text{H}$		$Y = \text{CH}_3$		$Y = \text{Cl}$		$Y = \text{Br}$	
	c	c	c	c'	c	c'	c	c'
NH_2	530 (3)	538 (2)	514 (2)	514 (2)	530 (3)	408 (5)	535 (1)	300 (3)
OH	530 (6)	541 (5)	521 (5)	521 (5)	527 (1)	409 (3)		fehlt
F	518 (5)	512 (4)	527 (6)	527 (6)	519 (3)	409 (6)		
CH_3	521 (7)	515 (3)	535 (6)	535 (6)	522 (6)	417 (7)	518 (6)	306 (9)
CN	460 (6)	459 (3)	522 (4)	522 (4)	459 (1/2)	404 (2)	456 (3)	305 (8)
Cl	417 (8)	417 (7)	522 (6)	522 (6)	397 (8)	428 (4)	420 (3)	303 (7)
Br	315 (8)	306 (9)	518 (6)	518 (6)	303 (7)	420 (3)	287 (8)	308 (3)
J	268 (10)	259 (10)	522 (3)	522 (3)	254 (12)	420 (4)		fehlt
Mittel			520 (4)			421 (4)		301 (6)
	1		2	3	4	5	6	7

Jede der Substanzen enthält demnach zwei für den Substituenten X charakteristische Linien, nämlich a' und c' , und zwei für Y charakteristische Linien, nämlich a und c . Entsprechend der Anordnung der Substanzen ist X und daher a' und c' in jeder Kolonne konstant, während Y und damit auch a und

so variieren, wie es den Angaben der Spalte 1 entspricht. Die Aussagen von Tabelle 1 sind weniger überzeugend; es treten Linienverdoppelungen (Zeichen „d“) auf, so daß die Zuordnung und Mittelbildung bei so nahe benachbart liegenden Linien nicht willkürlich ist. Für beide Tabellen gilt ferner, daß im gleichartig substituierten Benzol, also für $X=Y$, die Linien a und a' bzw. c und c' nicht zu einer einzigen Linie verschmelzen, sondern ein Doublett ergeben: z. B. $c=515$, $c'=535$ in $C_6H_4(CH_3)_2$; $c=397$, $c'=428$ in $C_6H_4Cl_2$; $c=287$, $c'=308$ in $C_6H_4.Br_2$. Man vergleiche diesbezüglich auch Fig. 1.

3. Verhalten der d -Linie in X - und $X-Y$ -Benzol. Wie schon in Mitteilung 31 anlässlich der Analyse der Spektren von kern-substituierten Toluolen erwähnt wurde, lassen sich die Frequenzen der d -Linie als angenähert lineare Funktion $\omega_d^2 = a + b \omega_o^2$ der Frequenz ω_o darstellen, wenn unter letzterer die zur Bindung $C.X$ gehörige verstanden wird. Aus den Methyl-derivaten mit der Gruppe $(H_3C).X$ kann die Frequenz ω_o für die Gruppe $C.X$ leicht berechnet werden; man erhält:

für $X =$	NH_2	OH	F	CH_3	CN	Cl	SH	Br	J
	= 1099	1102	1077	1052	987	775	766	654	578

Mit diesen Werten ergibt sich für die d -Frequenz der Monoderivate die lineare Beziehung

$$\omega^2 = 0.350 \cdot 10^6 + 0.239 \omega_o^2 = a + b \omega_o^2.$$

Um eine zahlenmäßige Übersicht über das Verhalten der d -Linie in den $X-Y$ -Benzolen zu gewinnen, sind in der folgenden Tabelle die a - und b -Werte für die o -, m -, p -Derivate in Reihen mit festgehaltenem X zusammengestellt. Die Spalte 7 enthält zum Vergleich die Frequenzquadrate der d -Linie im Monoderivat.

Tabelle 4. Charakteristik der „ d -Linie“.

X	ortho		meta		para		Mono ω_d^2
	$a \cdot 10^{-6}$	b	$a \cdot 10^{-6}$	b	$a \cdot 10^{-6}$	b	
NH_2	0.337	0.209	0.393	0.135	0.627	0.079	0.661
F	0.349	0.191	0.393	0.127	0.619	0.081	0.650
CH_3	0.361	0.158	0.393	0.115	0.574	0.109	0.616
Cl	0.393	0.057	0.393	0.064	0.463	0.157	0.491
Br	0.400	0.020	0.393	0.051	0.410	0.202	0.452
J	0.400	0.012	0.393	0.035	0.380	0.222	0.431
	1	2	3	4	5	6	7

Will man also die *d*-Frequenz z. B. in *p*-Fluortoluol berechnen, so gilt nach der 2. Zeile der 5. und 6. Spalte $\omega_d^2 = 0.619 \cdot 10^6 + 0.081 \omega_o^2$, was mit $\omega_o(\text{CH}_3) = 1052$ (vgl. w. o.) den Wert $\omega = 842$ (beobachtet: 843) liefert. Weiters läßt der Vergleich dieser Zahlen erkennen, wie verschieden sich die *d*-Linie verhält, je nachdem man in *o*-, *m*-, oder *p*-Stellung zu einem schon vorhandenen Substituenten *X* mit *Y* substituiert. Je größer der Wert für *b*, desto größer ist die Neigung der Geraden, desto empfindlicher ist die *d*-Frequenz gegen die Variation von *Y*; diese Empfindlichkeit hängt, wie die Tabelle zeigt, einerseits vom schon vorhandenen *X*, andererseits von der gegenseitigen Stellung von *X* und *Y* ab. Wird Anilin (*X* = NH₂) oder Phenol (*X* = OH), zwischen deren Verhalten kein Unterschied besteht (daher ist nur NH₂ in die Tabelle aufgenommen), substituiert, so ist die Variation der *d*-Frequenz in *o*-Stellung am größten, in *p*-Stellung am kleinsten. Wird dagegen Jodbenzol substituiert, dann ist es gerade umgekehrt; die Frequenzdifferenz beträgt für Phenylen-diamin und Jodanilin, wie aus der Tabelle leicht zu berechnen, in *o*-Stellung 133, in *p*-Stellung 42; für Jodanilin und Dijodbenzol jedoch in *o*-Stellung 9, in *p*-Stellung 134.

Es ist ferner aus der Tabelle ersichtlich, daß *a* für Metasubstitution konstant ist; insoweit sich diese Erfahrungen auch für den Fall *X* = H extrapolieren lassen, würde man erwarten, daß *a* = 0.393 auch für Monosubstitution gelten müsse; in der Tat ergab (vgl. w. o.) sich dort der wenig abweichende Wert *a* = 0.350. Endlich sei darauf verwiesen, wie ähnlich der Gang der *a*-Werte bei Parasubstitution mit dem Gang der Werte ω_d^2 (letzte Spalte) bei Monosubstitution ist; es besteht angenähert die numerische Beziehung: $a(\text{para}) = \omega_d^2 - 0.038 \cdot 10^6$.

Die Zahlen von Tabelle 4 ermöglichen es, die ω_d -Werte für die symmetrisch disubstituierten Benzole *X*.C₆H₄.*X* zu berechnen, von denen bisher nur ein Teil experimentell bearbeitet werden konnte; diese Werte sind für die theoretische Behandlung des Problems, die sich sicher zunächst auf den rechnerisch einfacheren Fall mit *X* = *Y* beziehen wird, von Interesse. Sie sind in Tabelle 5 zusammengestellt; soweit Beobachtungen vorliegen, ist die Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Ergebnis der Interpolationsformel zufriedenstellend. Diese Zahlen lassen sich aber nur mehr für das Metaderivat mit hinreichender Annäherung als lineare Funktion von ω_o^2 darstellen; und zwar durch $\omega^2 (m.X.X) =$

$= 0.350 \cdot 10^{-6} + 0.160 \omega^2$, so daß a den gleichen Wert hat, wie im Monobenzol.

Tabelle 5. „d-Linie“ in $X.C_6H_4.X$.

X	ortho		meta		para	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
NH ₂	767	—	746	—	850	—
OH	768	774	746	748	850	853
F	755	—	735	—	844	—
CH ₃	733	733	728	723	834	843
Cl	654	660	657	662	746	750
Br	639	646	644	645	704	709
J	635	—	638	—	674	—

4. Orthoderivate. Am unübersichtlichsten sind die Spektren der Orthoderivate (Fig. 2). Zwar sind die typischen Linien e , d und a noch leicht wiederzufinden, aber das Gebiet zwischen a und d ist so linienreich, daß die in Fig. 2 durch Punktierung angedeutete Zusammengehörigkeit der Linien ebenso wie die Erkennung einer zu „c“ analogen Linie unsicher ist.

B) Trisubstituierte Benzole. Die Ergebnisse der vorliegenden Messungen sind in Fig. 3 zusammengestellt, die mit den analogen, kernsubstituierte Xyole betreffenden Figuren 1, 2 und 3 von Mitteilung 33 zu vergleichen ist. Die Spektren sind im Vergleich zu denen disubstituierter Benzole merklich unübersichtlicher und ihre Analyse ist bisher wenig vorgeschritten. Immerhin scheint uns das folgende bemerkenswert:

Die oberste Abteilung enthält die in Stellung 2 kernsubstituierten 1 CH₃—4 Chlorbenzole; fast alle der dabei lagenkonstanten Linien finden sich im *p*-Chlortoluol wieder und sind dementsprechend mit a , c , e , e' , Stern und Ring angezeichnet. Die mittlere Abteilung enthält die Spektren der kernsubstituierten *p*-Dichlorbenzole, die unterste die der *m*-Dichlorbenzole; wieder sind die beschrifteten lagenkonstanten Linien bereits in den zugehörigen Dichlorbenzolen vorhanden. Nun handelt es sich bei den mit Stern bezeichneten Linien (1375 cm^{-1}) um innere Schwingungen der Methylgruppe, deren Frequenzkonstanz selbstverständlich ist; bei den mit Ring bezeichneten Linien (1600 cm^{-1}) um eine Schwingungsform des Benzolringes, die erfahrungsgemäß gegen Substitution, selbst gegen sechsfache, recht wenig empfindlich ist. Die Linien a , c , e jedoch gehören zweifellos zu Schwingungsformen, an denen die Substituenten X und Y im System $X.C_6H_4.Y$ oder $X.C_6H_4.X$ wesentlich beteiligt sind. Wie

Fig. 3 lehrt, ändern sich die Frequenzen dieser Schwingungen nicht bei Ersatz eines weiteren H-Atomes durch einen beliebigen Substituenten. Dagegen ist die zur Linie *d* gehörige Schwingungsform nicht derart unempfindlich, nicht mehr lagenkonstant und dementsprechend in Fig. 3 nicht angezeichnet. Diese und die anderen an mehrfach substituierten Benzolen festgestellten spek-

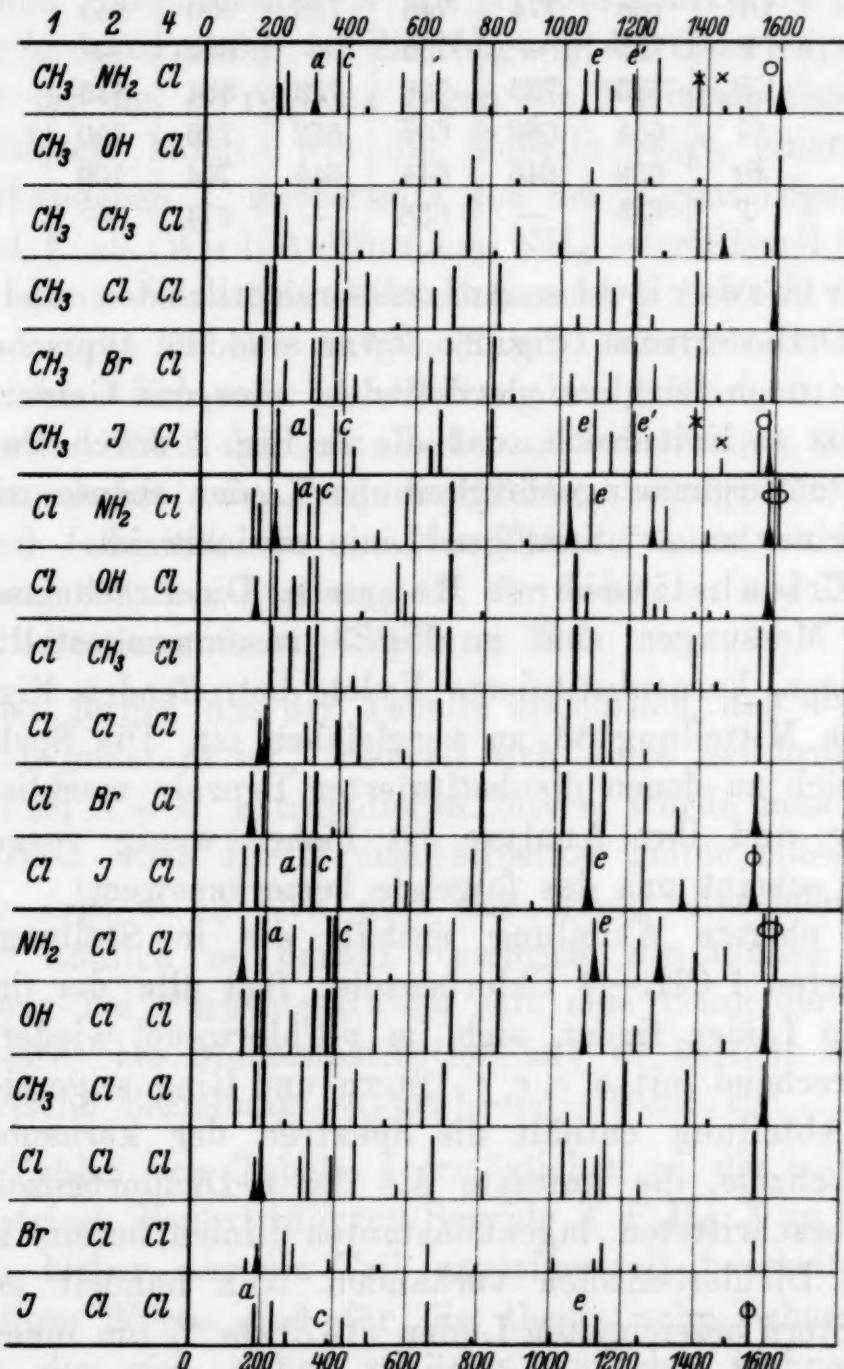


Fig. 3. Spektren trisubstituierter Benzole.

tralen Regelmäßigkeiten sind charakteristisch für die Formen der Schwingungen; hierüber soll an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden.

Anhang.

1. 1, 3-Dichlor-4-Amino-Benzol (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation

bei verminderter Druck. Sdp.₂₆ 135°2—136°6°; Schmp. 61°4° (Lit. 61—62°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 1719: m. F., t=12 Stunden, Temperatur θ=80°; dreimaliger Substanzwechsel wegen Verfärbung. Untergrund (Ugd.) stark, Streuspektrum (Sp.) stark. Zahl der Streulinien: n=43. Das daraus abgeleitete Ramanspektrum:

Δv = 137 (7b) (±e); 182 (6) (±e); 200 (9) (±e, c); 280 (4) (±e); 329 (3) (±e); 379 (7) (±e, c); 395 (5) (±e, c); 488 (5) (f, ±e, c); 546 (1/2) (e); 647 (4) (f, e, c); 722 (5) (e); 851 (10) (f, e, c); 928 (00) (e); 1072 (1) (e); 1115 (8b) (g, e); 1146 (3) (e); 1239 (3) (e); 1294 (6b) (e); 1398 (2) (e); 1481 (2) (e); 1584 (9) (e); 1614 (9) (e); 3071 (1/2) (e); 3338 (2) (e); 3380 (1) (e).

2. 1, 3-Dichlor-4 Oxy-Benzol (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp._{4—16} 106°2—107°6°, Schmp. 43° (Lit. 43°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 1713: m. F., t=12, θ=68°; Ugd. s. st., Sp. s. st.; n=34.

Δv = 140 (10) (±e); 182 (8) (±e); 199 (15) (±e, c); 279 (3) (±e); 341 (7) (±e); 380 (10) (±e, c); 396 (6) (±e); 517 (5) (f, ±e, c); 648 (7) (±e); 718 (8) (±e); 847 (10) (e, c); 1090 (6b) (e); 1138 (6) (e); 1232 (2) (e); 1279 (6) (e); 1398 (1) (e); 1477 (1) (e); 1589 (7b) (e); 3078 (3) (e).

3. 1, 3-Dichlor-4 Methyl-Benzol. Ein von Fraenkel-Landau bezogenes Präparat ging erstens in dem großen Intervall 193°5—198°2° über und zeigte zweitens ein Ramanspektrum, das die zu erwartenden Regelmäßigkeiten nur zum Teil aufwies. Daher wurde die Substanz aus frisch gereinigtem salzauren 1-Chlor-3 Amino-4 Methyl-Benzol (Fr.-L.) durch Diazotieren und Eingießen in heiße Kupferchlorürlösung in Salzsäure hergestellt; nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₁₅ 82°0—82°9°; Sdp. 196°4—198°2° (Lit. 196—197°5° bzw. 198—200°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 1868: m. F., t=12, Ugd. m., Sp. st.; n=35.

Δv = 122 (3) (c); 181 (7) (±e, c); 202 (8) (±e, +b); 265 (0) (e); 311 (5) (±e); 378 (7) (±e, c); 400 (3) (±e); 462 (4) (±e, c); 542 (0) (e); 645 (3) (e, c); 704 (6) (e, +b); 832 (6) (e, c); 1046 (1) (e); 1105 (5) (e); 1143 (3) (e); 1203 (5) (e); 1251 (1) (e); 1378 (4) (e); 1437 (1/2) (e); 1590 (5b) (e); 2929 (1/2) (e); 3061 (0) (e).

4. 1, 3-Dichlor-4 Cyan-Benzol. Herstellung aus 1, 3-Dichlor-4 Amino-Benzol durch Eingießen der Diazonium-Chlorid-Lösung in frisch bereitete Kupfercyanür-Lösung. Nach der üblichen Reinigung dreimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₁₅ 124°5—125°; Schmp. 55°3° (Lit. 61°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 1793: m. F., t=11, θ=80°; Ugd. m., Sp. st.; n=35.

Δv = 143 (3) (f, ±e); 185 (4b) (±e, c); 242 (2) (e, c); 351 (3) (±e, c); 402 (3) (±e, c); 480 (2) (e, c); 578 (1) (e); 613 (1) (e, c); 691 (4) (e); 836 (2) (e, c); 1048 (2) (e); 1099 (4) (e); 1135 (5) (e); 1181 (1) (e); 1202 (5) (e); 1257 (4) (e); 1382 (00) (e); 1471 (0) (e); 1578 (10) (e); 2233 (10) (f, e); 2916 (00) (e); 3075 (1/2) (e).

5. 1, 3-Dichlor-4 Brom-Benzol. Herstellung durch Diazotieren von Dichloranilin und Versetzen des Diazoniumsalzes mit KBr und frisch gefälltem Cu. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₂₉ 122°6—124°2° (Lit. Sdp.₂₁ 111°; Sdp.₇₅₁ 235°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 1614: m. F., t=12. Rotfärbung der Substanz, Kristall-Ausfall. Ugd. s., Sp. s.; n=29.

Δv = 162 (1) (±e, c); 188 (2b) (±e, c); 264 (3) (±e, c); 291 (2) (e); 396 (1) (e, c); 443 (2) (e, c, +a); 521 (0) (e, c); 665 (2) (f, e, c); 800 (1/2) (e, c); 1016 (1) (e); 1124 (1) (e); 1142 (2) (f, e); 1238 (0) (e); 1564 (2) (e).

6. *1, 3-Dichlor-4 Jodbenzol.* 2, 4-Dichloranilin wird in schwefelsaurer Lösung diazotiert und die Diazoniumsalzlösung in Jodkaliumlösung eingegossen. Nach den üblichen Reinigungsmethoden folgt zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁₋₁₂ 123°9—124°5°; Sdp. 260—261°4° (Lit. 262—263°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1607: Spalt erweitert von 0°06 auf 0°08, m. F., $t = 10$; einmaliger Substanzwechsel, da die ursprünglich gelbe Substanz auch im gefilterten Licht rostbraun wird. Ugd. s., Sp. im Blau s., im Gelb s. st.; $n = 25$.

$\Delta\nu = 185$ (3) ($\pm e, c, +b, +a$); 234 (3) ($e, c, +b$); 272 (1) (e); 396 ($\frac{1}{2}$) (e, c); 429 (2) (e, c); 494 (1) (e, c); 666 (3) (e, c); 792 (0) (e); 1006 (1) (e); 1104 (2) (e); 1140 (2) (e); 1243 ($\frac{1}{2}$) (e); 1487 (00?) (e); 1558 (3) (e).

7. *1, 4-Dichlor-2 Amino-Benzol.* (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 106°9—107°2°, Schmp. 48° (Lit. 56°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1851: m. F., $t = 14$, $\vartheta = 76^\circ$; viermaliger Substanzwechsel, da die schwach gelb gefärbte Substanz gegen Rotbraun nachdunkelt. Ugd. m. bis st.; Sp. st.; $n = 28$.

$\Delta\nu = 151$ (4) (e); 168 (3) (e); 214 (4b) ($\pm e$); 272 (5) ($\pm e$); 305 (3) ($\pm e$); 328 (7) ($\pm e, c$); 447 (0) (e); 499 (1) (e); 578 (4) ($\pm e, c$); 704 (10) ($f, \pm e$); 907 (0) (e); 1032 (7b) (e); 1092 (5) (e); 1262 (4b) (e); 1298 (5) (e); 1417 (1) (e); 1477 (1) (e); 1584 (5b) (e); 1609 (5) (e).

8. *1, 4-Dichlor-2 Oxy-Benzol.* Herstellung durch Diazotieren von 2, 5-Dichloranilin und Erhitzen des Diazoniumsalzes mit Wasser. (E. NOELTING, E. KOPP, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3508). Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₄ 94—94°4°, Schmp. 57°8° (Lit. 58°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1838 und 1841: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 70^\circ$; zuerst mit normalem (0°06), dann mit verringertem (0°03) Spalt; Ugd. m., Sp. st.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 166$ (3) (e); 219 (6) ($\pm e, c$); 270 (3) ($\pm e$); 309 (5) ($\pm e$); 327 (8) ($\pm e, c$); 458 (0) (e, c); 557 (4) ($\pm e, c$); 577 (2) ($\pm e$); 704 (10) ($\pm e$); 796 (00) (e); 1050 (8) (e); 1081 (2) (e); 1243 (6) (f, e); 1272 (1) (e); 1299 (1) (e); 1383 (0) (e); 1419 ($\frac{1}{2}$) (e); 1467 ($\frac{1}{2}$) (e); 1584 (7b) (f, e); 1634 ($\frac{1}{2}$?) (e); 3079 (2) (e).

9. *1, 4-Dichlor-2 Methyl-Benzol.* Herstellung durch Diazotieren von salzsauren 1 Methyl-2 Amino-5 Chlorbenzol und Eingießen des Diazoniumsalzes in eine heiße Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure. Nach der üblichen Reinigung wurde zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Sdp.₁₅ 82°5—82°8°. Sdp.₇₆₀ 197°7—198°1° (Lit. Sdp.₇₆₆ 198—200°). Pl. Nr. 1866: m. F., $t = 12$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 33$.

$\Delta\nu = 203$ (7) ($\pm e, c$); 261 (4) ($\pm e$); 207 (7) ($\pm e$); 328 (10) ($\pm e, c$); 437 (1) ($\pm e, c$); 523 (6) ($\pm e, c$); 572 (5) ($\pm e, c$); 699 (12) ($\pm e, c$); 1046 (8) (f, e); 1095 (6) (e); 1200 (8) (f, e); 1269 (00) (e); 1378 (4) (e); 1440 (00) (e); 1561 (5) (e); 1588 (5) (e); 2923 (3) (e); 3065 (2) (e).

10. *1, 4-Dichlor-2 Brom-Benzol.* Herstellung durch Diazotieren von 2, 5-Dichloranilin, Eingießen in Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure und Erhitzen. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₂ 106°8—107°2°; Schmp. 34°5° (Lit. 35°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1854: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 63^\circ$; Pl. Nr. 1859: o. F., $t = 11$, $\vartheta = 63^\circ$. Ugd. s. st., Sp. s. st.; bei Belichtung o. F., dreimaliger Substanzwechsel; die Aufnahme ist trotzdem wegen Untergrundes im Blau nicht verwendbar; $n = 35$.

$\Delta\nu = 154$ (12b) ($k, \pm e$); 187 (5) ($\pm e$); 306 (6) ($k, \pm e$); 339 (10) ($k, i, f, \pm e, c$); 386 (0) (e); 420 (4) ($k, \pm e$); 568 (3) (e); 601 (2) (e); 661 (8) ($k, \pm e$); 797 (6) (e); 1022

(8) (k, e); 1099 (7) (k, \pm e); 1135 (10b) (k, e); 1252 (4) (e); 1341 (2) (e); 1563 (10b) (e); 3071 (2) (e).

11. 1, 4-Dichlor-2 Jod-Benzol. Herstellung durch Diazotieren von salzsaurer Dichloranilin und Eingießen in Jodkalilösung. Nach der üblichen Reinigung dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₂ 133°6–134°2°, Sdp. 251–253 (Lit. 250–251°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist schwach rosa gefärbt. Pl. Nr. 1853: m. F., $t = 9$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n = 28$.

$\Delta\nu = 135$ (6) (e); 174 (10) (\pm e); 298 (8) (\pm e); 331 (10) (\pm e, c); 406 (4) (\pm e, c); 561 (2) (\pm e, c); 592 (2) (e); 652 (8) (\pm e, c); 773 (4) (e); 943 (0) (e); 1013 (8) (e); 1095 (8b) (e); 1128 (8) (e); 1247 (6) (e); 1357 (2b) (e); 1556 (9b) (f, e); 3065 (2) (e).

12. 1 Methyl-4 Chlor-2 Aminobenzol wurde aus dem Hydrochlorid (Fr.-L.) durch überschüssige Natronlauge in Freiheit gesetzt und in der üblichen Weise gereinigt. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₄ 120°6–121°4°, Sdp.₇₂₂ 237°2–238°7° (Lit. Sdp.₇₂₂ 237°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1867: m. F., $t = 12$; einmaliger Substanzwechsel. Ugd. m., Sp. st.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 213$ (2) (\pm e); 236 (3) (e, c, +b); 309 (3b) (\pm e); 377 (5) (\pm e, c); 448 (00) (e); 549 (3) (f, e, c); 645 (3) (e); 749 (8) (f, e, c); 788 (0) (e); 894 (0) (e); 1058 (3b) (e); 1090 (3) (e); 1136 (2) (e); 1197 (3) (e); 1262 (4) (e); 1373 (3) (e); 1444 (1/2) (e); 1489 (1/2) (e); 1572 (2) (e); 1602 (4b) (e); 2915 (00?) (e).

13. 1 Methyl-4 Chlor-2 Oxybenzol. Herstellung durch Diazotieren von frisch gereinigtem salzsauren 1 Methyl-4 Chlor-2 Aminobenzol (Fr.-L.) und darauffolgendem Verkochen des Diazoniumsalzes. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₅ 110°8–111°2°; Schmp. 74°4° (Lit. 73–74°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist im geschmolzenen Zustand kräftig gelb und dunkelt nach bei Belichtung. Pl. Nr. 1869: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 84^\circ$. Ugd. im Gelb sehr stark; Sp. im Blau s. s. wegen der Substanzfärbung; $n = 15$.

$\Delta\nu = 230$ (1/2) (e, c); 310 (1/2) (e); 371 (1) (e, c); 550 (0) (e); 649 (0) (e); 749 (2) (e, c); 871 (1/2) (e); 1080 (1) (e); 1240 (1/2) (e); 1381 (1/2) (e); 1600 (2) (e); 2920 (0) (e).

14. 1 Methyl-4 Chlor-2 Brombenzol. Herstellung durch Diazotieren von schwefelsaurem 1 Methyl-2 Amino-4 Chlorbenzol und Behandeln mit KBr und Kupferpulver. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 93°4–94°0° (Lit. Sdp.₁₂ 112–114°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1860: m. F., $t = 15$. Ugd. m., Sp. s. st.; $n = 38$.

$\Delta\nu = 164$ (8b) (\pm e, c); 238 (3) (e, c); 310 (5) (\pm e); 330 (5) (f, \pm e, c); 376 (7) (\pm e, c, +b); 435 (2) (\pm e, c); 642 (3) (\pm e); 688 (5) (\pm e); 816 (7) (f, \pm e, c); 866 (00) (e); 1036 (2) (e); 1101 (6) (e); 1139 (2) (e); 1203 (5) (e); 1260 (3) (e); 1377 (4) (e); 1433 (0) (e); 1555 (0) (e); 1585 (5) (e); 2922 (3) (e); 3066 (2) (e).

15. 1 Methyl-4 Chlor-2 Jodbenzol. Herstellung durch Diazotieren von salzsaurer 1 Methyl-2 Amino-4 Chlorbenzol und Eingießen in Jodwasserstoffsäure. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₃ 117°2°; Sdp. 243–245° (Lit. 242–243°). Die farblose Substanz ist sehr lichtempfindlich, so daß auch bei Aufnahme m. F. rasch rotbraune Farbe auftritt und daher während der Exposition fünfmal gewechselt wurde. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl. Nr. 1852: m. F., $t = 14$; Ugd. m. bis st., Sp. s. st.; $n = 33$.

$\Delta\nu = 148$ (12) (\pm e, c); 216 (7) (\pm e, c); 311 (12) (\pm e, c); 377 (8) (\pm e, c); 429 (2) (\pm e, c); 644 (2) (e); 671 (7) (\pm e, c); 813 (7) (f, e, c); 1026 (4) (e); 1099 (7) (e); 1138 (3) (e); 1203 (7) (e); 1257 (3) (e); 1377 (5) (e); 1444 (1) (e); 1550 (3) (e); 1579 (5b) (e); 2913 (2) (e); 3064 (0) (e).

Studien zum Ramaneffekt

LII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Benzolderivate X)

Von

A. W. REITZ und W. STOCKMAIR

Aus dem physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 15. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Die systematische Untersuchung der Schwingungsspektren monosubstituierter Benzole $C_6H_5.X$ muß in drei Richtungen geführt werden zur Beantwortung der folgenden drei Fragen: 1. Wie ändert sich das Spektrum, wenn der Substituent X variiert wird? 2. Wie ändert sich das Spektrum, wenn mindestens ein weiterer Substituent Y am Benzolkern angesetzt wird? 3. Wie ändert sich das Spektrum, wenn ein Substituent Y an X angesetzt wird? Während die experimentellen Unterlagen zur Beantwortung der beiden ersten Fragen in den vorangegangenen, auf die Benzolderivate bezüglichen Mitteilungen bereitgestellt wurden, sind die Beobachtungen, die sich auf die dritte Frage beziehen, teils unvollständig, teils veraltet. Die Ausfüllung dieser Lücke war der eine Zweck der vorliegenden Mitteilung (Teil A). Es wurden die Benzyl-Verbindungen $C_6H_5.CH_2.X$ neu aufgenommen, und zwar mit $X = NH_2$, OH , CH_3 , CN , SH , Cl , Br . Benzylmercaptan und Benzylbromid sind Neubeobachtungen, alle anderen Wiederholungen; doch konnten bei den letzteren in fast allen Fällen merkliche Verbesserungen erzielt werden, und zwar sowohl in bezug auf die Qualität der Streuspektren (Zahl der beobachtbaren Streulinien), als in bezug auf die Eindeutigkeit der Zuordnung durch Kombination von Aufnahmen mit und ohne gefiltertem Erregerlicht.

Der zweite Teil der Arbeit bezieht sich auf kernsubstituierte Nitrobenzole $X.C_6H_4.NO_2$; gemessen wurde zunächst an Chlor- und Brom-Nitrobenzol in *o*-, *m*-, *p*-Stellung. Auch hier handelt es sich um Wiederholungen. Diese waren notwendig, weil die bisherigen Messungen (SZISLOWSKI, HIGH, Literatur siehe Anhang) teils gar nicht miteinander übereinstimmen, teils offensichtlich unvollständig sind. Die Wiederholung der Beobachtung an Nitro-

toluol, wobei ebenfalls unsere Ergebnisse mit denen anderer Beobachter (Literatur siehe S. R. E. p. 334) in argem Widerspruch standen, konnten wir uns ersparen, da mittlerweile von MANZONI-ANSIDEI¹ die Richtigkeit unserer Messungen bestätigt wurde. Wir versuchten ferner, die Spektren von Nitrophenol, Nitranilin und Nitrobenzonitril aufzunehmen, doch waren die Resultate wegen der intensiven Färbung dieser Substanzen entweder völlig ergebnislos oder nur wenig befriedigend. Fluor-Nitrobenzol ergab eine einwandfreie Aufnahme.

A. Benzylderivate $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$.

In der oberen Hälfte der Fig. 1 sind die im Anhang zahlenmäßig zusammengestellten Versuchsergebnisse an Benzylderivaten

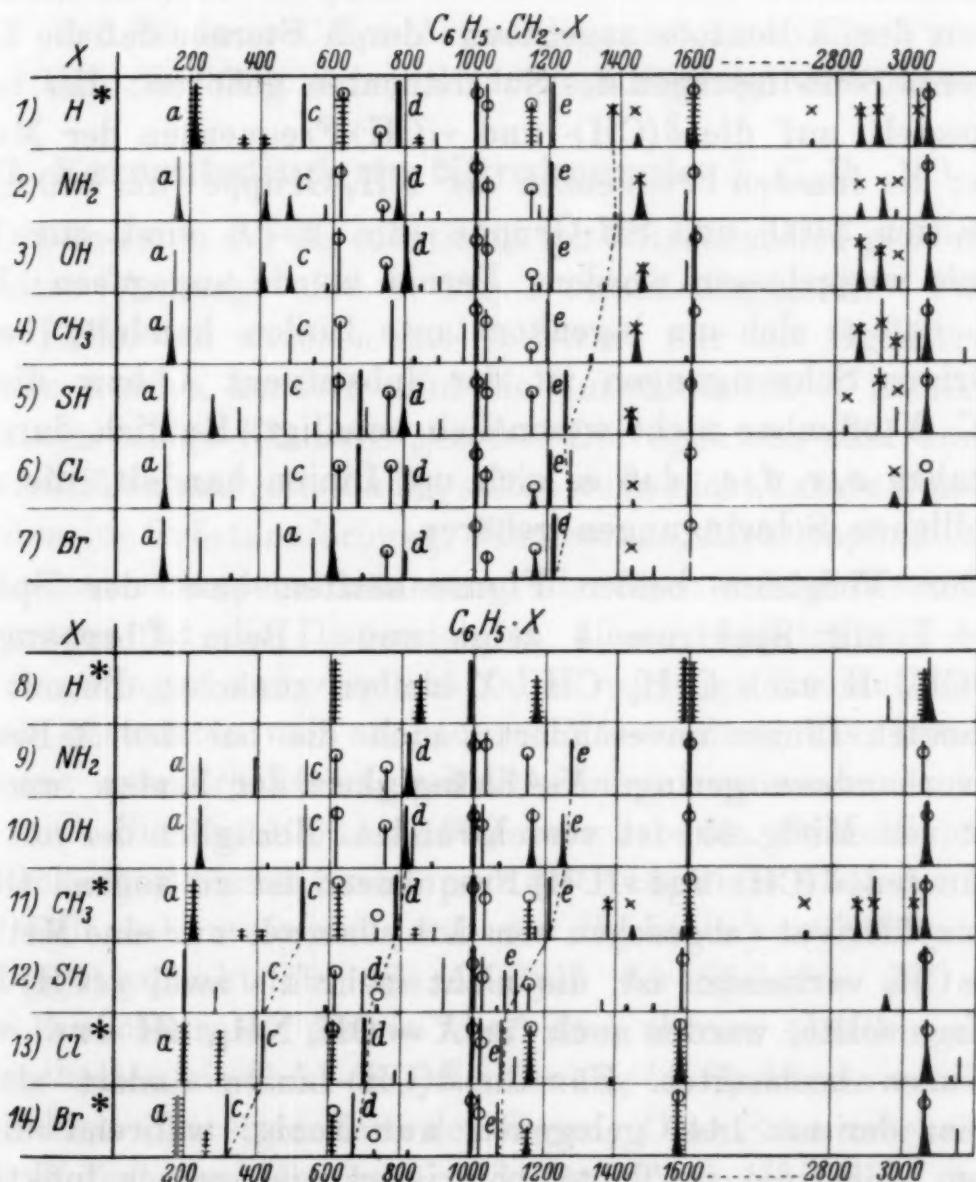


Fig. 1. Spektren von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$ und $C_6H_5 \cdot X$.

¹ R. MANZONI-ANSIDEI, Linc. Rend. 21 (1935) 581.

zeichnerisch wiedergegeben. Die erste Zeile enthält das Spektrum von Toluol; der Ersatz eines H-Atomes der Methylgruppe durch X liefert die Substanzen, deren Spektren in Zeile 2—7 einge- tragen sind. Die untere Hälfte der Figur enthält zu Vergleichs- zwecken die Spektren der kernsubstituierten Benzole; wird im Benzol C_6H_6 (8. Zeile) ein H-Atom durch X ersetzt, dann erhält man die Substanzen, deren Spektren in den Zeilen 9 bis 14 ge- zeichnet sind.

Für jene (mit * bezeichneten) Substanzen, für die Polarisa- tionsmessungen vorliegen, ist deren Ergebnis so angedeutet, daß Linien mit dem Depolarisationsgrad $\rho = 0/7$ quergestrichelt sind; sie gehören bekanntlich zu Schwingungsformen, die zu mindestens einem der vorhandenen Symmetrieelemente (C_2 , σ_v) antisymme- trisch sind. Ferner ist in den schon analysierten (Mitteilung 31) Spektren der X -Benzole angegeben: durch Sterne, daß die Linien zu inneren Schwingungen des Substituenten gehören; dies bezieht sich speziell auf die $\delta(CH)$ - und $\nu(CH)$ -Frequenzen der Methyl- gruppe; die inneren Frequenzen der NH_2 -Gruppe (um 3300), OH- Gruppe (um 3400) und SH-Gruppe (um 2570) sind zur Platz- ersparnis weggelassen worden. Ferner wurde angegeben: Durch Ringe, daß es sich um lagenkonstante Linien handelt; bei den zugehörigen Schwingungen ist der Substituent X bzw. die Bin- dung $C.X$ offenbar nicht wesentlich beteiligt. Endlich durch die Buchstaben a , c , d , e , daß es sich um Linien handelt, die zu X - empfindlichen Schwingungen gehören.

Der Vergleich beider Figurenhälften bzw. der Spektren Nr. 2—7 mit Spektrum 1 zeigt nun: Beim Übergang von $C_6H_5.CH_2.H$ nach $C_6H_5.CH_2.X$ bleiben zunächst die mit Ring bezeichneten Linien unverändert; auch die bei den X -Benzolen noch vorhandene geringe X -Abhängigkeit der Linien um 1600 (Tab. 2 von Mittg. 45) ist verschwunden. Bezüglich der mit Stern bezeichneten $\delta(CH)$ - und $\nu(CH)$ -Frequenzen ist zu sagen: Obwohl im Benzylderivat (abgesehen vom Äthylbenzol) nur eine Methylen- gruppe CH_2 vorhanden ist, die nicht mehr als zwei $\nu(CH)$ -Linien aufweisen sollte, werden auch für $X = OH, NH_2, SH$ drei $\nu(CH)$ - Frequenzen beobachtet. Für die $\delta(CH)$ -Linien ändert sich die Frequenz der um 1440 gelegenen nur wenig, während die der tieferen Linie, die in Toluol polarisiert und optisch inaktiv ist, anscheinend eine starke Verschiebung erleidet; wenigstens glauben wir, daß die durch die punktierte Linie angedeutete Zusammen- gehörigkeit zutreffend ist und $\delta(CH)$ in Benzylchlorid nach 1260,

in Benzylbromid nach 1220 rückt, wo sie mit der „e-Linie“ zusammenfällt. Endlich ist bezüglich der Linien *a*, *c*, *d*, *e*, die in *X*-Benzol mit *X* mehr oder weniger stark variieren, festzustellen: *c*, *d* und *e* bleiben beim Übergang vom Toluol zu Benzylderivaten nahe unverändert, wobei allerdings die *d*-Linie in Äthylbenzol eine Ausnahmsstellung einnimmt; die *a*-Linie zeigt jedoch eine schwache, aber deutliche *X*-Abhängigkeit.

Da sich die Benzylderivate von Toluol durch das Hinzutreten einer CH_2 -*X*-Bindung unterscheiden, sollte sich das Toluolspektrum um eine zu dieser Bindung gehörige ν - und zwei δ -Frequenzen im Frequenzbereich unter 1000 cm^{-1} vermehren. In den Spektren der Benzylderivate mit dem schweren Substituenten $X = \text{SH}$, Cl , Br treten in der Tat im Bereich von 600 bis 700 einerseits, von 200 bis 400 anderseits kräftige neue Linien auf, die wir der Bindung CH_2 —*X* zuordnen möchten; die Valenzfrequenz $\nu(\text{CH}_2 \cdot \text{Br})$ fällt dabei mit der „Ringlinie“ 600 zusammen.

B. Kernsubstituierte Nitrobenzole $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Die besseren der an substituierten Nitrobenzolen gewonnenen Ergebnisse (Anhang) sind in Fig. 2 zusammengestellt. Für diejenigen Fälle, bei welchen das Spektrum nur mit HgC -Erregung gewonnen werden konnte, sind die Substituenten *X* am Anfang der Zeile in eckige Klammer gesetzt. Die Spektren sind dann weniger verlässlich und vollständig, selbst wenn nicht äußere Umstände, wie intensive Substanzfärbung, Fluoreszenz, Lichtempfindlichkeit, hohe Aufnahmstemperaturen usw. als erschwerend hinzutreten; denn erstens ist die Dispersion in diesem Spektralteil bereits merklich geringer und zweitens fallen wichtige Ramanlinien mit klassisch gestreuten und auch durch Verwendung des Grünfilters nicht ganz unterdrückten Quecksilberlinien zusammen; so koinzidieren z. B. die um 1000 bis 1050 verschobenen Benzollinien mit den Quecksilberlinien *a* bzw. *b* und die Hauptlinie 1345 der Nitrogruppe fällt nahe zusammen mit der Hg -Linie $\nu = 16965$.

Ausgangspunkt für die Analyse der Spektren der substituierten Nitrobenzole, die in den drei oberen Abteilungen der Figur enthalten sind, ist die Orientierung im Spektrum von Nitrobenzol selbst. (Unterste Zeile der Figur.) Ohne Schwierigkeit sind die von *X* fast unabhängigen und für Monosubstitution charakteristischen Frequenzen bei 610, 1000, 1020, 1160, 1580 herauszufinden (vgl. Fig. 1); die zugehörigen Linien sind durch einen Ring gekennzeichnet. Dabei ist anzumerken, daß der Wert

$\omega = 1583$ der sog. „C:C-Frequenz“ etwa jener Linienlage entspricht, die im Chlorbenzol gefunden wird; Chlor hat das Relativgewicht 36, die NO_2 -Gruppe das Gewicht 46. Die Linien bei 1340 und 1520 wurden, als zu inneren Schwingungen des Substituenten $X = \text{NO}_2$ gehörig, mit Stern bezeichnet. Schwieriger ist die Zuordnung zu den typischen Linien a, c, d, e , die in jedem

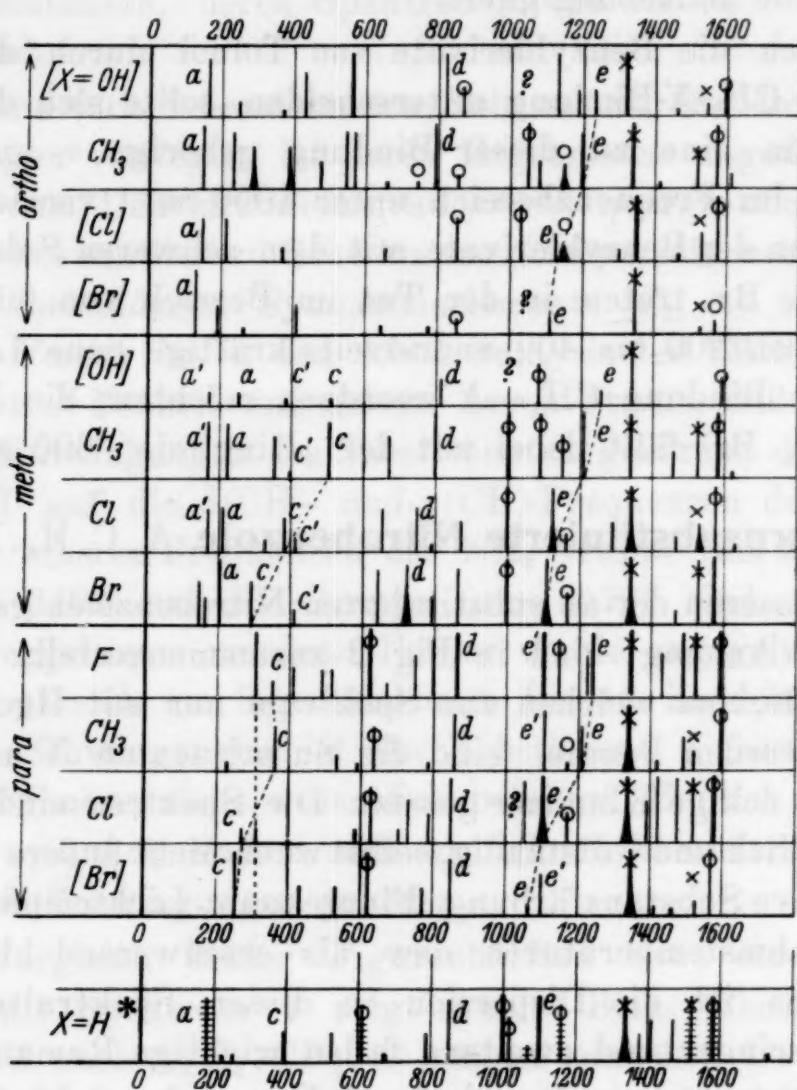


Fig. 2. Ramanspektren der Nitrobenzole.

X -Benzol zu erwarten sind. Wenn sich der Substituent $X = \text{NO}_2$, beurteilt nach der Erfahrung mit der C:C-Linie, ähnlich wie $X = \text{Cl}$ verhält, dann sind (vgl. Fig. 1) Linien zu erwarten bei: $a = 196$, $c = 417$, $d = 700$, $e = 1079$; in der Tat finden sich im Nitrobenzol kräftige Linien bei 181, 395, 1100, die man also mit a, c, e identifizieren wird, aber keine Linie bei 700; vielmehr sind polarisierte Linien bei 786(2) und 848(5) vorhanden. Wird die stärkere von beiden als d -Linie angenommen, dann verhält sich in dieser Beziehung die NO_2 -Gruppe ungefähr wie eine NH_2 -Gruppe, denn Anilin zeigt die d -Linie bei 820.

Angenommen, daß diese Zuordnungen richtig sind, dann ist in den kernsubstituierten Nitrobenzolen außer den mit Ring und Stern bezeichneten nahe Lagekonstanten Linien nach den Ergebnissen von Mittg. 45 und 50 zu erwarten: Im Metaderivat eine Linie a' und c' , im Paraderivat eine Linie e' , die unabhängig von X an derselben Stelle liegen sollen wie a bzw. c bzw. e im Nitrobenzol selbst; dies trifft zu. Weiters für alle 3 Stellungen o , m und p eine Linie e , die in p -Stellung genau, in o - und m -Stellung ungefähr so mit X variieren soll, wie dies im X -Benzol (vgl. Fig. 1) selbst der Fall ist; auch dies trifft zu. Ferner im m -Derivat eine c -Linie, die von X so abhängen soll, wie die c -Linie von X im X -Benzol (Fig. 1) abhängt; dies trifft ebenfalls zu. Nur bezüglich der d -Linie verhält sich alles etwas anders; erstens liegt ihr Absolutwert (s. o.) höher, als dem Gewicht der NO_2 -Gruppe entspricht. Zweitens sind auch im kernsubstituierten Nitrobenzol Absolutwert und X -Empfindlichkeit viel eher mit den Verhältnissen in $X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$ als in $X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.Cl}$ zu vergleichen: Der Absolutwert ist in $p\text{-}X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$ nahe gleich wie in $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NO}_2$; ähnlich ist es für $p\text{-}X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$, während der Wert in $p\text{-}X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.Cl}$ merklich höher liegt als in $\text{C}_6\text{H}_5\text{.Cl}$. Die X -Empfindlichkeit ist in $p\text{-}X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$ fast verschwunden, welches Verhalten viel mehr dem von $p\text{-}X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$ entspricht, als dem von $p\text{-}X\text{.C}_6\text{H}_4\text{.Cl}$ (vgl. Fig. 1 und 2 von Mitteilung 45). Wir wollen diesen auffallenden Umstand feststellen, ohne derzeit eine Erklärung zu versuchen.

Ein Blick auf Fig. 2 zeigt nun, daß noch eine ganze Anzahl von Linien überbleiben, die noch keine Zuordnung gefunden haben; sogar im einfachsten Fall, dem des Nitrobenzols selbst, sind die Linien bei 520, 780, 1380, 1410, 1465 noch der Erklärung bedürftig. Allerdings handelt es sich hier um Moleküle, bei denen ähnlich wie in den Fällen $\text{C:CH.C}_6\text{H}_5$ oder $\text{O:CH.C}_6\text{H}_5$ Konjugation zwischen Doppelbindungen des Ringes und des Substituenten vorhanden ist; ein Umstand, der das Streuvermögen des Moleküles bekanntlich sehr steigert und es so bewirken könnte, daß Linien — z. B. $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen — kräftig hervortreten, die unter normalen Verhältnissen meist unbeobachtet bleiben.

Schließlich seien noch in der folgenden Tabelle die zur NO_2 -Gruppe gehörigen Frequenzen zusammengestellt. Soweit die Beobachtungsgenauigkeit eine Aussage zuläßt, fällt sie im Sinn des Ergebnisses von Mittg. 48 aus: Nur in Orthostellung ist, wenn überhaupt, ein Einfluß von X auf ω_1 und ω_2 zu bemerken.

Die Nitrofrequenzen ω_2 und ω_1 in $X.C_6H_4.NO_2$.

X	ω_2			ω_1		
	ortho	meta	para	ortho	meta	para
OH	1322(6)	1343(6)	1340(1)	1547(1)	—	—
F	fehlt	fehlt	1346(7)	fehlt	fehlt	1527(7)
CH ₃	1342(10)	1343(20)	1340(20)	1519(3)	1523(4)	1519(1/2)
CN	fehlt	1349(2)	1349(1/2)	fehlt	1529(1/2)	—
Cl	1349(10)	1346(12)	1340(20)	1531(2)	1528(2)	1522(5)
Br	1348(5)	1344(20)	1347(8)	1533(0)	1528(6)	1524(1)

Anhang.

1. *Benzylamin* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Fraenkel-Landau). Reinigung durch zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₀ 67°—67.9°, Sdp. 182.5—183.9° (Lit. 185°). Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 330). Aufnahmen: Pl.-Nr. 1821: m. F., $t=12$, Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1819: o. F., $t=8$, Ugd. im Blau überstark; die beiden Aufnahmen werden mit der seinerzeitigen o. F.-Aufnahme (Pl.-Nr. 242) kombiniert; $n=52$.

$\Delta\nu = 165$ (5b) ($\pm e$); 412 (2b) (k, e, c); 479 (2b) (k, e, c); 579 (1) (e, c); 621 (4) (k, e, c); 741 (1) (k, e); 784 (4b) (k, e, c); 843 (1/2) (e); 895 (1/2) (e?); 999 (10) (k, f, e); (1026 (3) (k, e); 1156 (2) (k, e); 1176 (1) (k, e); 1205 (4) (k, e); 1390 (1/2) (k, e); 1456 (3sb) (k, e); 1582 (2) (k, e); 1603 (5) (k, e); 2864 (1b) (k); 2924 (2sb) (k); 2973 (0) (q, k); 3054 (8b) (q, p, o, k, e); 3307 (2b) (q, k); 3385 (0) (q, e).

2. *Benzylalkohol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Fr.-L.). Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₉ 93.6—94.0°; Sdp. 203.4—205.0° (Lit. 205°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, HOWLETT (S. R. E. p. 331). Pl.-Nr. 1817: m. F., $t=8$; Pl.-Nr. 1818, o. F., $t=6$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=53$.

$\Delta\nu = 161$ (3) (e); 407 (2b) (e, c); 480 (2b) (e, c); 585 (0) (e); 620 (6) (k, f, e, c); 749 (2b) (k, e); 806 (5sb) (k, e, c); 844 (1/2) (k, e); 900 (1) (k, e); 1002 (12) (k, i, f, e); 1028 (5) (k, e); 1158 (1) (k, e); 1176 (1/2) (k, e); 1208 (4) (k, i, e); 1358 (1/2) (k, e); 1462 (2) (k, e); 1586 (2) (k, e); 1608 (5) (k, e); 2870 (4b) (k, e); 2923 (3b) (k); 2975 (1?) (q, k, i); 3061 (10sb) (q, p, o, k); 3414 (00?) (e).

3. *Athylbenzol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Darstellung nach GATTERMANN-WIELAND (21. Aufl. p. 107) aus Brombenzol, Äthylbromid und metallischem Na. Viermalige Destillation bei herrschendem Druck, davon zweimalig in der Kolonne. Sdp. 136.2 bis 136.5° (Lit. 136°). Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH, GANESAN-VENKATESWARAN, SÖDERQVIST (S. R. E. p. 329), SIGNER-WEILER². Pl.-Nr. 1807: m. F., $t=12$; Pl.-Nr. 1808: o. F., $t=8$; Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st.; $n=48$.

$\Delta\nu = 152$ (6b) (e, c); 483 (2) (e, c); 547 (1/2) (e); 619 (3) (k, e, c); 766 (5) (k, e, c); 833 (1/2) (k, e); 900 (1/2) (e); 965 (3) (k, e); 1002 (8) (k, e); 1029 (4) (k, e); 1063 (1/2) (k, e); 1154 (1) (k, e); 1199 (5) (k, i, e); 1320 (0) (k, e); 1446 (3b) (k, e); 1587 (0) (e); 1604 (5) (k, e); 2867 (3b) (k, e); 2932 (5) (q, k, e); 2966 (2) (q, p, k, e); 3031 (2) (k); 3055 (8) (p, k, i); 3158 (1) (q, k).

² R. SIGNER u. J. WEILER, Helv. chim. Acta 15 (1932) 649.

4. *Benzylcyanid* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (Fr.-L.). Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 107°1–107°3° (Lit. Sdp.₁₂ 107°0–107°4°). Die Substanz fluoresziert im ungefilterten Licht. Bisherige Beobachtung: PETRIKALN-HOCHBERG, DADIEU-KOHLRAUSCH, HOWLETT (S. R. E. p. 331). Pl.-Nr. 1350, m. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. st.; das Ergebnis wird kombiniert mit dem der früheren Aufnahmen auf Pl.-Nr. 266, 267; $n=49$.

$\Delta\nu = 126$ (8) ($\pm e$); 219 (3) ($\pm e, c$); 234 (3) (e, c); 323 (3) ($k, \pm e, c$); 357 (4) ($\pm e, c$); 428 (3b) ($\pm e, c$); 469 (2) (e, c); 617 (6) (k, f, e, c); 744 (1) (k, e, c); 802 (5b) (k, e, c); 1004 (10) (k, f, e); 1029 (5) (k, e); 1159 (1) (k, e); 1187 (5) (k, e); 1269 (0) (e); 1418 (2) (k, e); 1598 (4b) (e); 2250 (4) (k, e); 2919 (2) (k, e); 3055 (4b) (p, o, k, i, e).

5. *Benzylmercaptan* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ (Fr.-L.). Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₀ 75°8–76°2°, Sdp. 194°8–197°4° (Lit. 195°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1822: m. F., $t=12$; Pl.-Nr. 1823: o. F.; Spaltbreite reduziert auf 0°04, $t=20$; Ugd. s. bis m.; Sp. s. st.; $n=70$.

$\Delta\nu = 135$ (12b) (+ $k, \pm e$); 266 (3b) ($i, \pm e$); 338 (2) ($i, \pm e, c$); 470 (5) (k, f, e, c); 556 (1) (e, c); 620 (6) (k, e, c); 679 (10) ($k, i, \pm e$); 696 (2) (k, e); 759 (3) (k, e); 798 (3sb) (k, e, c); 840 (1) (k, e); 899 (1) ($e?$); 1000 (12) (k, g, f, e); 1030 (5) (k, e); 1156 (3) (k, e); 1200 (5) (k, i, e); 1250 (7) (k, e); 1433 (2b) (k, e); 1599 (7) (k, g, f, e); 2567 (5b) (q, k, i, e); 2836 (1/2) (k); 2925 (5) (q, p, k, i, e); 2970 (2) (k, i, e); 3056 (8b) (p, k, i, e).

6. *Benzylchlorid* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$ (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₁₅ 70°4–70°5°, Sdp. 173°0° unter Zersetzung (Lit. Sdp. 179°). Bisherige Beobachtung: PETRIKALN-HOCHBERG, DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 329). Pl.-Nr. 1814: m. F., $t=12$, Ugd. s. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1820, o. F., $t=8$; nach einstündiger Belichtung o. F. tritt Trübung ein, weshalb die Substanz 7mal gewechselt wurde; trotzdem zeigt die Aufnahme 1820 überstarken Ugd. Auch das peinlichste Vermeiden von Feuchtigkeitsspuren beseitigt diese Lichtempfindlichkeit nicht, wie eine Probeaufnahme auf Pl.-Nr. 1828 zeigte. Das Ergebnis wurde mit dem der alten Aufnahme o. F. auf Pl.-Nr. 93 kombiniert; $n=53$.

$\Delta\nu = 136$ (5b) ($\pm k, \pm e, c$); 262 (1) (e); 322 (1) (e); 469 (3) ($k, \pm e, c$); 556 (1) (k, e, c); 618 (3) (k, e, c); 675 (7) ($k, \pm e, c$); 764 (3) (k, i, f, e, c); 808 (3) (k, e); 897 (00) ($e?$); 999 (10) (k, f, e); 1027 (3) (k, e); 1160 (1b) (k, e); 1205 (4) (k, e); 1265 (4) (k, e); 1442 (0) (k, e); 1484 (00) (k, e); 1598 (6) (k, e); 2964 (1b) (q, p, k, e); 3057 (2b) (p, o, e).

7. *Benzylbromid* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br$ (Fr.-L.). Auch diese etwas gelbliche Substanz zeigte ursprünglich schon bei Belichtung m. F.-Trübung. In diesem Fall bewährte sich jedoch sorgfältiger Feuchtigkeitsausschluß sowohl bei der Vorbehandlung (dreimalige Vakuum-Destillation) als bei der Füllung in das Ramanrohr. Sdp. 85°8–86°2°; Sdp.₇₆₀ größer als 185°6°, unter Zersetzung (Lit. Sdp. 199°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1830: m. F., Spalterweiterung auf 0°08, $t=6$; zweimaliger Substanzwechsel. Ugd. s. s., Sp. st.; $n=30$.

$\Delta\nu = 133$ (10sb) (e); 236 (3) (e, c); 320 (1/2) (e); 452 (4) ($f, \pm e, c$); 548 (2) ($f, \pm e, c$); 605 (10b) ($\pm e, c$); 690 (0) (e); 755 (2) (e, c); 804 (2) (e, c); 1000 (6) (f, e); 1027 (2) (e); 1114 (1) (e); 1163 (2b) (e); 1222 (10b) (e); 1438 (1) (e); 1497 (1) (e); 1598 (6) (f, e).

8. *Benzolsulfochlorid* $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ (Fr.-L.). Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₉ 116°4–116°6°, Sdp. 247°9–249°7° (Lit. 247°). Bisherige Beobachtung:

Nisi (S. R. E. p. 333). Pl.-Nr. 1799: m. F., $t = 12$. Ugd. st. (wegen schwacher Trübung); Sp. s. st.; $n = 33$.

$\Delta\nu = 173$ (4) ($\pm e, +a$); 237 (8) (e, c); 288 (5) ($\pm e$); 316 (9) ($\pm e, c$); 370 (15 b) ($+f, \pm e, c$); 457 (7) (f, e, c); 545 (1/2) (e); 578 (9 b) ($\pm e, c$); 603 (7) (e, c); 712 (6) (e); 997 (15) (f, e); 1019 (7) (e); 1076 (8) (e); 1168 (12 b) (e); 1373 (5 b) (e); 1567 (10) (e); 3073 (4) (e).

Merkwürdigerweise findet Nisi die starke Linie 237 überhaupt nicht, 288 nur schwach und 316 so schwach, daß er sie als f -373 deutet; ob nicht die Intensitäten der Linien dieses Gebietes bei seinem Präparat durch Gelbfärbung gefälscht sind? Die von ihm angegebene Linie 1187 (st) finden wir nicht; vielleicht konnte sie bei unserer Dispersion nicht von der als breit befundenen Nachbarlinie 1168 getrennt werden.

9. *Nitrobenzol* $C_6H_5 \cdot NO_2$. Käufliches Nitrobenzol wurde abwechselnd je 3 mal bei 12 mm fraktioniert und ausgefroren. $Sdp_{12} 86^\circ 4 - 86^\circ 8^\circ$ (Lit. $Sdp_{10} 85^\circ 4^\circ$). Die Substanz ist gelblich und dunkelt selbst bei Belichtung m. F. nach; daher dreimaliger Wechsel. Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH, GANESAN-VENKATESWARAN, FUJIOKA, REYNOLDS-WILLIAMS (S. R. E. p. 331), CABANNES-ROUSSET³. Pl.-Nr. 1872: m. F., $t = 11$; Ugd. s.; Sp. neben der Hge-Linie schwach, sonst stark; $n = 33$.

$\Delta\nu = 181$ (5) ($e, c, +b$); 221 (00) (e); 247 (00) (e); 395 (3) (e, c); 526 (2) (e, c); 698 (4) (e, c); 672 (1/2) (e); 786 (2) (e); 848 (5) (e, c); 999 (10) (g, f, e); 1014 (3) (e); 1067 (1) (e); 1100 (10) (e); 1158 (4) (e); 1342 (20 b) (g, f, e, c); 1379 (2) (e); 1410 (3) (e); 1470 (3) (e); 1522 (5) (e); 1583 (10) (e); 1734 (00) (e); 3080 (2) (e).

Dieses Ergebnis stimmt mit dem der erst- und letztgenannten Beobachter im allgemeinen gut überein, zeigt jedoch etwas mehr Einzelheiten.

Chlornitrobenzol $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Die bisherigen Beobachtungen von SZISLOWSKI (S. R. E. p. 335) und HIGH⁴ stimmen untereinander schlecht überein und sind offenbar unvollständig. Eine Wiederholung der Messungen, die wegen der Färbung der Substanzen schwierig sind, erschien notwendig.

10. *In Orthostellung* (Fr.-L.). Zweimalige Vakuum-Destillation. $Sdp_{21} 132^\circ 0$ bis $132^\circ 9^\circ$; Schmp. $33^\circ 4^\circ$ (Lit. 33°). Pl.-Nr. 1809 und 1810: beide m. F., mit auf $0^\circ 04$ verengertem Spalt, $\vartheta = 53^\circ$; erstere mit $t = 18$, letztere mit $t = 27$. Ugd. s. bis m., $n = 16$, im blauen Teil unterbelichtet.

$\Delta\nu = 147$ (3) (c); 216 (3) (c); 367 (1) (c); 655 (1) (c); 853 (3) (e, c); 1032 (4) (e); 1128 (2) (e); 1151 (1sb) (e); 1302 (1) (e); 1349 (10) (e); 1464 (1/2) (e); 1531 (2) (e); 1577 (5) (e); 3079 (1/2) (e).

11. *In Metastellung* (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. $Sdp_{38} 138^\circ 5 - 138^\circ 7^\circ$; Schmp. $45^\circ 1^\circ$ (Lit. 44°). Die Substanz ist intensiv gelb. Pl.-Nr. 1829: m. F., $t = 12$; $\vartheta = 50^\circ$; Ugd. s.; Sp. st.; jedoch in der Umgebung von Hge unterbelichtet; $n = 27$.

$\Delta\nu = 168$ (3) (e, c); 210 (3) (e, c); 328 (1) (e, c); 380 (2) (e, c); 416 (1) (e, c); 654 (3) (e, c); 749 (3) (e, c); 796 (1/2) (e); 872 (2) (e); 999 (6) (e); 1125 (6 b) (f, e); 1163 (1) (e); 1289 (2) ($e?$); 1346 (12 sb) ($f?, e$); 1466 (1) (e); 1528 (2 sb) (e); 1577 (6) (e); 1625 (00?) (e); 3086 (0) (e).

³ J. CABANNES u. A. ROUSSET, Ann. de physique **19** (1933) 229.

⁴ M. E. HIGH, Phys. Rev. **38** (1931) 1845.

12. *In Parastellung* (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₂₄ 131°1—131°2°; Schmp. 83°5° (Lit. 83°). Die Substanz ist ockergelb und dunkelt nach selbst bei Belichtung m. F.; die zweite Aufnahme mit langer Expositionszeit dient dazu, den durch Absorption unterdrückten blauen Spektralteil herauszuholen, was nur mangelhaft gelang. Pl.-N. 1832 und 1846: m. F., $\vartheta = 95^\circ$, $t = 12$ bzw. 30 mit einmaligem Substanzwechsel; $n = 23$.

$\Delta\nu = 272$ (1) (e); 313 (1) (e); 584 (1) (e); 626 (4) (e, c); 702 (1) (e); 731 (3) (e); 785 (2) (e); 852 (6) (e, c); 1050 (4) (e?); 1105 (10b) (f?, e); 1169 (2) (e); 1340 (20sb) (g, f, e); 1388 (3) (e); 1419 (5) (e); 1474 (5) (e); 1522 (4) (e); 1574 (10) (e); 3087 (1) (e).

f -1574 und e -1522 fallen fast zusammen; doch ist die Intensität der Linie zu groß, als daß sie durch f -1574 allein gedeutet werden könnte.

Bromnitrobenzol Br. C₆H₄. NO₂. Bezuglich der bisherigen Beobachtungen (SZISLOWSKI, loc. cit.) gilt das gleiche wie für das Chlorderivat. Bei den folgenden Substanzen mußte zum Teil im gelb-roten Spektralteil mit „Grünfilter“ und Superspan-Platte gearbeitet werden; dies hat den Nachteil, daß die von Hgc erregte Benzollinie 1000 der *m*-Derivate und die NO₂-Linie 1340 mit Quecksilberlinien zusammenfallen, die wegen ihrer Stärke nie ganz weggefiltert werden können, wenn nicht auch die Erregerlinie Hgc in unzulässigem Maße geschwächt werden soll.

13. *In Orthostellung* (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₂₀ 147°1—147°2°; Schmp. 42°5° (Lit. 41°). Die Substanz ist tiefgelb; daher Hgc-Erregung. Pl.-Nr. 1835: Grünfilter, $t = 24$, $\vartheta = 50^\circ$; kein Ugd., Sp. m.; $n = 11$.

$\Delta\nu = 128$ (6) (c); 190 (2) (c); 262 (1/2) (c); 408 (2) (c); 646 (0) (c); 782 (00) (c); 854 (1) (c); 1112 (1) (c); 1348 (5) (c); 1533 (0) (c); 1572 (1) (c).

14. *In Metastellung* (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₁₃ 126°6—127°2°; Schmp. 54°8° (Lit. 56°). Die Substanz ist ockerfarbig und dunkelt bei Belichtung etwas nach. Pl.-Nr. 1833: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 64^\circ$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 25$.

$\Delta\nu = 146$ (3) (e); 162 (2) (e); 202 (5) (e, c); 294 (3) (e); 410 (1) (e, c); 644 (4) (f, e, c); 722 (4b) (e); 794 (2) (e); 866 (4) (e); 995 (10) (f, e); 1111 (8b) (e); 1162 (2) (e); 1344 (20b) (g, f, e); 1465 (1) (e); 1528 (6) (e); 1572 (12) (e); 3082 (1) (e).

15. *In Parastellung* (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Schmp. 124°2° (Lit. 125°). Die tiefgelbe Substanz wird einmal mit Grünfilter (Hgc-Erregung), einmal mit gewöhnlichem Filter (Hge-Erregung) aufgenommen. Pl.-Nr. 1834: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 144^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; jedoch fehlt der blaue Teil; Pl.-Nr. 1836: Grünfilter, $t = 24$, $\vartheta = 144^\circ$; kein Ugd., Sp. m.; $n = 19$.

$\Delta\nu = 256$ (6) (c); 431 (2) (c); 528 (2) (c); 622 (5) (c); 768 (2) (c); 850 (4) (c); 1066 (1/2) (e); 1102 (3) (e); 1347 (8b) (e, c); 1410 (0) (e); 1462 (0) (e); 1524 (1) (e, c); 1571 (5) (e, c).

Der Vergleich der an Chlor- und Brom-Nitrobenzol gewonnenen Ergebnisse mit denen der früheren Beobachter zeigt, daß die von HIGH angegebenen Frequenzwerte fast durchwegs zu hoch sind; die Differenzen gehen bis zu 30 cm⁻¹; sie werden wegen dieser Unsicherheit im folgenden nicht berücksichtigt. Aber auch mit den Angaben von SZISLOWSKI ist die Übereinstimmung unerwartet schlecht. Zum Teil ist dies darauf zurückzuführen, daß SZISLOWSKI nicht mit rotempfindlichen Platten gearbeitet hat und bei jenen Substanzen, deren starke Färbung den blauen Teil des Streuspektrums unterdrückt, die höheren

Ramanfrequenzen nicht beobachten konnte. Aber auch für den von ihm und uns gemeinsam erfaßten Spektralteil herrscht nur so geringe Übereinstimmung, daß dies nicht allein in den Schwierigkeiten der Beobachtung begründet sein kann. Wir halten es daher für richtig, die beiderseitigen Messungsergebnisse in der folgenden Tabelle (s. S. 103) zusammenzustellen, zumal SZISLOWSKIS polnisch geschriebene Arbeit wenig zugänglich sein dürfte.

16. *Fluornitrobenzol* F. $C_6H_4 \cdot NO_2$ in Parastellung (Fr.-L.). Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 83°4–84°2. Schmp. vor bzw. nach der Bestrahlung 21°6 bzw. 21°8° (Lit. Schmp. 21°5° für die „metastabile“, 26°5° für die „stabile“ Form) Es liegt also die sog. „metastabile“ Form vor. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1863: Spalt 0°06, $t = 14$; Pl.-Nr. 1864: Spalt 0°05, $t = 9$; beide m. F., $\vartheta = 30^\circ$. Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 30$.

$\Delta\nu = 304$ (5) ($f, \pm e$); 354 (1) (e, c); 408 (2) (e, c); 488 (2) (e); 520 (2) (e, c), 626 (7) (e, c); 671 (1) (e); 746 (3) (e); 801 (4) ($e?$); 863 (10) (e, c); 1106 (12) (g, f, e); 1145 (4) (e); 1223 (3) (e); 1240 (8) (e); 1346 (7) (e); 1426 (3) (e); 1492 (7) (e); 1527 (7) (e); 1590 (12b) (e); 1720 (0?) (e); 3087 (4) (e).

Nitrophenol HO. $C_6H_4 \cdot NO_2$. Bisherige Beobachtung: keine.

17. *In Orthostellung* (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₀ 96°4–96°8°; Schmp. 45°8° (Lit. 45°). Die Substanz ist intensiv gelb und absorbiert Violett und Blau bis zur *d*-Linie. Pl.-Nr. 1831: m.F., $t = 18$; Pl.-Nr. 1837: Grünfilter, $t = 24$; beide Male $\vartheta = 58^\circ$; $n = 16$.

$\Delta\nu = 162$ (4) (c); 250 (1) (c); 376 (1/2) (e); 427 (3) (c); 564 (6) (c); 822 (5) ($\pm c$); 872 (2) (c); 1136 (5) (c); 1192 (2) (c); 1238 (2) (c); 1322 (6) (d, e); 1547 (1) (c); 1598 (2) (c).

18. *In Metastellung* (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation. Schmp. 97°2° (Lit. 96°). Die braungelbe Substanz dunkelt nach, selbst bei Belichtung mit Hg. Pl.-Nr. 1849: Grünfilter, Spalt 0°08, $t = 24$, $\vartheta = 108^\circ$; zweimaliger Substanzwechsel; Ugd. s. s., Sp. s.; $n = 10$.

$\Delta\nu = 174$ (1) (c); 247 (1) (c); 382 (0) (c); 504 (00) (c); 817 (2) (c); 1083 (3) (c); 1258 (1) (c); 1343 (6) (c, b); 1596 (2) (c).

19. *In p-Stellung* (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation. Schmp. 114°2° (Lit. 113°). Die im geschmolzenen Zustand schwärzlich-grüne Substanz verfärbt sich selbst bei Belichtung mit Grünfilter nach Dunkelrotbraun; Pl.-Nr. 1865: Grünfilter, und Superpan-Platte; Spalt 0°10, $t = 30$, $\vartheta = 134^\circ$. Ergebnis: außer Quecksilberlinien ist nur *c*-1340 (1/2) beobachtbar.

Nitrobenzonitril NC. $C_6H_4 \cdot NO_2$. Bisherige Beobachtung: keine.

20. *In Metastellung* (Fr.-L.). Zweimalige Sublimation. Schmp. 115°3° (Lit. 115°). Pl.-Nr. 1806: Grünfilter, Superpan-Platte, $t = 24$, $\vartheta = 128^\circ$; Ugd. s. s., Sp. s.; $n = 10$. Unterexponiert wegen Färbung.

$\Delta\nu = 153$ (2) (c), 195 (1/2) (c); 386 (1/2) (c); 449 (0) (c); 1185 (1) (c); 1279 (0) (c); 1349 (2) (c); 1529 (1/2) (c); 1576 (1/2) (c); 1616 (1/2) (c); 2224 (2) (c).

21. *In Parastellung* (Fr.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Schmp. 145°3° (Lit. 146°). Die Substanz ist gelbbraun und sowohl lichtempfindlich als fluoreszent selbst bei Belichtung nur mit Hg. Pl.-Nr. 1873: Grünfilter, Isopan-Super-Spezial-Platte, Spalt 0°08, $t = 24$, $\vartheta = 162^\circ$; dreimaliger Wechsel. Ugd. s. st., Sp. s.; $n = 8$.

$\Delta\nu = 250$ (00) (c); 577 (0) (c); 749 (0) (c); 1131 (1/2) (c); 1349 (3) (c); 1600 (2) (c); 1718 (1?) (c); 2228 (4) (c).

Vergleichs-Tabelle.

Chlor-Nitrobenzol				Brom-Nitrobenzol			
R. St.	Sz.	R. St.	para	R. St.	ortho	R. St.	meta
ortho	meta	para	Sz.	R. St.	Sz.	R. St.	Sz.
—	—	—	123(1)	—	128(6)	—	146(3)
147(3)	146(3)	168(3)	175(2)	—	—	154(7)	—
216(3)	215(3)	210(3)	215(2)	—	190(2)	162(2)	154(4)
—	—	—	272(1)	—	215(7)	202(5)	203(4)
367(1)	389(1)	328(1)	324(1)	313(1)	—	—	—
—	462(1)	380(2)	389(2)	—	389(2)	294(3)	256(6)
—	416(1)	416(1)	419(1)	584(1)	408(2)	410(1)	—
—	618(5)	—	618(2)	626(4)	—	—	—
655(1)	658(2)	654(3)	664(2)	702(1)	678(1)	620(2)	399(3)
—	735(2)	749(3)	742(1)	731(3)	735(4)	661(3)	410(1)
—	782(1)	796(1/2)	—	785(2)	782(0)	644(4)	431(2)
853(3)	846(1)	872(2)	879(1)	852(6)	864(1)	650(2)	416(2)
—	—	—	924(1)	—	—	—	365(1)
1032(4)	—	999(6)	1000(1)	1050(4?)	—	722(4b)	—
1128(2)	—	1125(6)	1102(3)	1105(10)	—	794(2)	528(2)
1151(1)	—	1163(1)	—	1169(2)	—	866(4)	622(5)
1302(1)	—	—	1224(3)	—	—	—	636(3)
1349(10)	1346(1)	1346(12)	1346(6)	1340(20)	1072(2)	1215(4)	—
—	—	—	—	1112(1)	—	1010(4)	1066(1/3)
—	—	—	—	—	1111(8)	—	1102(3)
1464(1/2)	—	1466(1)	—	—	1162(2)	—	—
1531(2)	—	1528(2)	—	—	—	—	—
1577(5)	1577(1)	1577(6)	1577(4)	1574(10)	1577(3)	1572(12)	1571(5)

Studien zum Ramaneffekt

LIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Kernsubstituierte Benzoesäurechloride)

von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

A. PONGRATZ und W. STOCKMAIR

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Mit 1 Textfigur)

(Eingegangen am 15. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

In Mitteilung 34¹ wurde über die Verdoppelung der C:O-Frequenz bei einigen Säurechloriden, insbesondere beim Benzoylchlorid berichtet. Um Anhaltspunkte für die Ursache dieses zunächst unerklärlichen Befundes zu gewinnen, haben wir weiteres experimentelles Material zu dieser Frage gesammelt und berichten im folgenden über die Ramanspektren einiger kernsubstituierter Benzoylchloride $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$. Gemessen wurde an: Toluylsäurechlorid ($X = CH_3$; *o*, *m*, *p*), Chlorbenzoesäurechlorid ($X = Cl$; *o*, *m*, *p*), Brombenzoesäurechlorid ($X = Br$; *o*, *m*, *p*), Phthalylchlorid ($X = CO \cdot Cl$; *o*, *m*, *p*), Methoxybenzoesäurechlorid ($X = O \cdot CH_3$; *p*). Keine dieser Substanzen ist unseres Wissens bisher bearbeitet worden.

Diskussion der Ergebnisse.

In Fig. 1 sind die Versuchsergebnisse in der üblichen Weise dargestellt; zum Vergleich enthält die unterste Zeile das Spektrum des nicht substituierten Benzoylchlorides. Die Orientierung in diesen sehr linienreichen Spektren gelingt nur mangelhaft und die durch Eintragung der Buchstaben *a*, *b*, *c*, *d* und durch Ringelung der Linien getroffene Zuordnung (vgl. dazu die vorangegangenen Mitteilungen 45, 46, 47, 48, 51, 52) erscheint uns in manchen Fällen wenig gesichert. Vor allem ist es zweifelhaft, ob man die bei 1170 gelegene Frequenz noch als „Ringfrequenz“ oder besser als $\delta(CH \text{ arom.})$ -Schwingung auffassen darf; während

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. 64 (1934) 374 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), 143 (1934) 288.

sie sonst relativ schwach und depolarisiert ist, ist sie in den Beispielen der Fig. 1 manchmal außerordentlich stark. Daß sie von LENNART-SIMONS in Benzoylchlorid polarisiert gefunden wurde, könnte allerdings die Folge einer Störung durch die benachbarte polarisierte *e*-Linie bei 1200 sein.

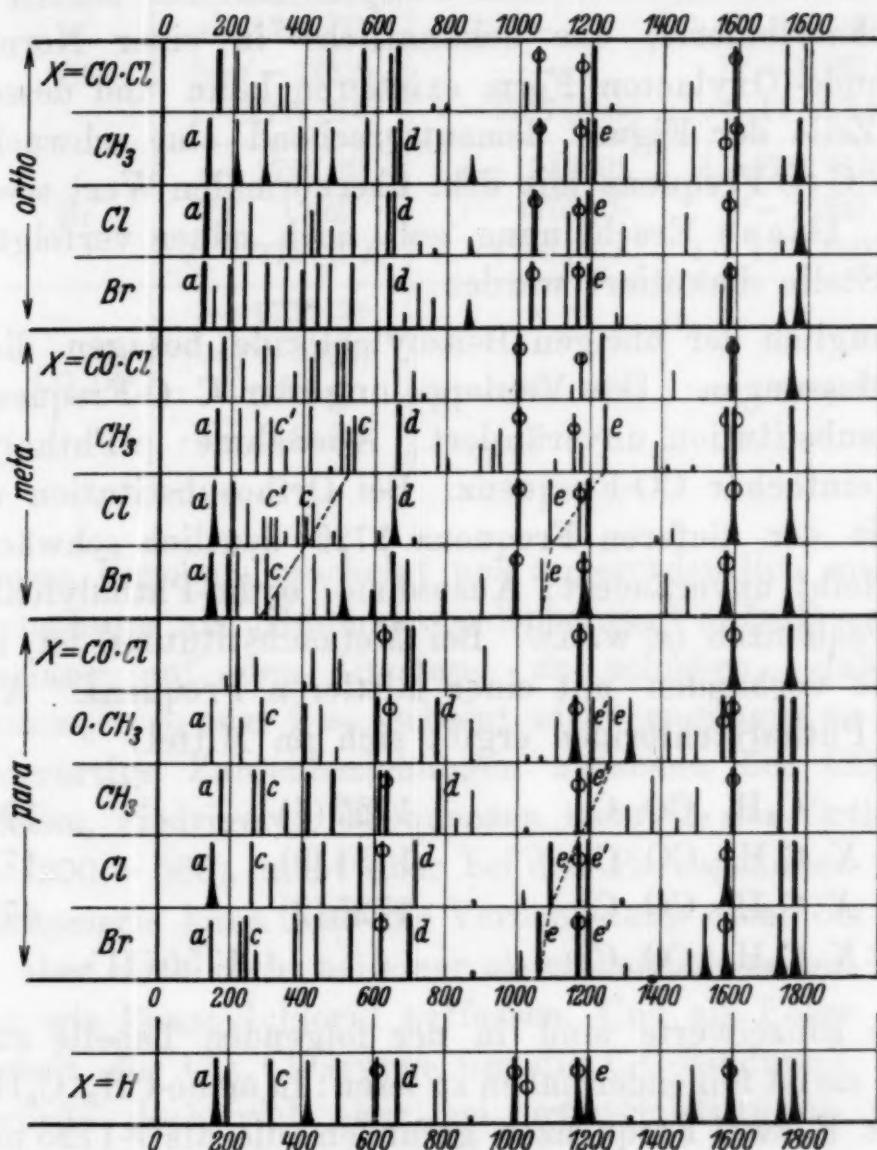


Fig. 1. Spektren von kernsubstituierten Benzoylchloriden $X.C_6H_4.CO.Cl$.

Was nun die Verdoppelung der C:O-Frequenz um 1700 cm^{-1} anbelangt, so sei zunächst an die bisherigen diesbezüglichen Ergebnisse² erinnert:

Die Verdoppelung wurde nicht gefunden in den Reihen: R.CO.X, RO.CO.X, Ar.CH₂.CO.X, gleichgültig, wie beschaffen der Substituent X ist (X = OH, NH₂, C₆H₅, SH, C_nH_{2n+1}, H, OR, Cl, Br).

² Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 176.

Die Verdoppelung trat ein in den Reihen $C_6H_5.CO.X$, $H_3C.CH:CH.CO.X$, $C_6H_5.CH:CH.CO.X$, aber nur für den Substituenten $X=Cl$. Ferner tritt die Verdoppelung ausnahmslos auf in den Säure-Anhydriden³ und in jenen Fällen, bei denen man es infolge von Tautomerieerscheinungen nicht mit einheitlichen Substanzen zu tun hat. Ein Beispiel für den letzten Fall ist ortho-Phthalylchlorid, das bekanntlich⁴ in einer Normal- und einer Pseudo-(Oxylacton-)Form existieren kann und dessen Spektrum (1. Zeile der Figur) dementsprechend eine schwache, aber deutliche C:O-Frequenz mit dem übernormalen Wert $\omega=1841(2)$ aufweist. Diese Erscheinung soll noch näher verfolgt und an anderer Stelle diskutiert werden.

Bezüglich der übrigen Benzoylchloride besagen die vorliegenden Messungen: Die Verdoppelung der C:O-Frequenz bleibt bei Parasubstitution unverändert; Ausnahme: p-Phthalylchlorid mit nur einfacher CO-Frequenz. Bei Orthosubstitution wird die Linie mit der tieferen Frequenz 1725 deutlich schwächer, die höhere bleibt unverändert; Ausnahme: ortho-Phthalylchlorid mit 3 C:O-Frequenzen (s. w. o.). Bei Metasubstitution ist nur eine C:O-Linie vorhanden mit einer mittleren Frequenz. Abgesehen von den Phthalylchloriden ergibt sich im Mittel:

$C_6H_5.CO.Cl$:	1727 (7)	1768 (11)
para $X.C_6H_4.CO.Cl$:	1731 (8)	1770 (10)
ortho $X.C_6H_4.CO.Cl$:	1725 (2)	1775 (10)
meta $X.C_6H_4.CO.Cl$:		1755 (11)

Die Einzelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; sie ist folgendermaßen zu lesen: In $ortho-CH_3.C_6H_4.CO.Cl$ werden z. B. zwei Frequenzen gefunden, die als e -1725 und e -1770 gedeutet sind. Erstere Linie könnte man auch als f -1782 deuten; diese Zuordnung halten wir aber für unrichtig und haben sie, um dies anzudeuten, in eckige Klammern gesetzt, denn erstens stimmt der Zahlenwert nicht und zweitens ist das Intensitätsverhältnis nicht im Einklang mit dieser Auslegung. Wie dieses Intensitätsverhältnis sein müßte, sieht man am Beispiel des meta-Br. $C_6H_4.CO.Cl$, wo in der Tat die von Hgg und Hgf erregte C:O-Hauptlinie neben der von Hge-erregten beobachtet wurde.

³ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 1.

⁴ Vgl. neuerdings A. KIRPAL, A. GALUSCHKA und E. LASSAK, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1331.

Tab. 1. Die C:O-Frequenzen in $X.C_6H_4.CO.Cl$

X	ortho	meta	para
CH_3	$e - 1725 (2b)$ [$=f - 1782$]	$e - 1719 (1/2)$ [$f - 1776$]	$e - 1733 (10)$ [$f - 1790$]
	$e - 1770 (12b)$	$e - 1759 (12b)$	$e - 1768 (12)$
	$e - 1725 (1)$ [$=f - 1782$]	—	$e - 1732 (8)$ [$f - 1789$]
Cl	$e - 1779 (8b)$	$e - 1757 (8sb)$	$e - 1772 (9b)$
	$e - 1725 (3)$ [$f - 1782$]	$g - 1749 (0)$ $f - 1753 (0)$	$e - 1727 (8b)$ [$f - 1784$]
	$e - 1775 (10b)$	$e - 1749 (14b)$	$e - 1771 (10b)$
CO.Cl	$e - 1736 (5)$ [$=f - 1793$]	—	—
	$e - 1788 (5)$	$e - 1760 (12b)$	$e - 1761 (12b)$
	$e - 1841 (2)$	—	—

Dieses Ergebnis erscheint uns außerordentlich merkwürdig. Die Erscheinung als „Resonanzverdoppelung“ aufzufassen und die Verdoppelung auf den Umstand zu schieben, daß zufällig $\omega(C:O) \simeq \omega_1 + \omega_2$ oder $2\omega_3$, scheint nicht angängig zu sein; wir finden derartige Zahlenbeziehungen zwischen der CO-Frequenz und anderen, niedrigeren Frequenzen zwar in den Orthospektren ($1760 \simeq 1200 + 560$), nicht aber bei den Paraspektren. Als Folge einer Tautomerie kann man die Verdoppelung zwar bei Phthalylchlorid, aber doch nicht bei einer als einheitlich so gut bekannten Substanz wie Benzoylchlorid auffassen. Und als Folge der freien Drehbarkeit der CO.Cl-Gruppe um die C-C-Bindung? Diese Ursache würde doch viel eher bei ortho-Substitution verhindert werden als bei meta-Substitution.

Wir wissen derzeit keine Erklärung für diese Erscheinung.

Anhang.

Wie üblich, wird im folgenden bei der CO-Frequenz die Linienbreite angegeben.

Toluylsäurechlorid $H_3C.C_6H_4.CO.Cl$; bisherige Beobachtung: keine.

1. *In Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Reinigung durch zweimalige Destillation einmal bei gewöhnlichem, einmal bei verminderter Druck. $Sdp_{760} 213^\circ 0$ bis $213^\circ 6^\circ$ (Lit. $Sdp_{762} 212^\circ$). Pl.-Nr. 1481: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1482 und 1483, o. F., $t = 6$ und $1\frac{1}{2}$; Ugd. s. s. st.; Sp. s. st.; $n = 83$.

$\Delta\nu = 89 (4) (\pm k)$; $134 (10b) (\pm k, \pm e, +b)$; $213 (5b) (k, e, c)$; $291 (5b) (\pm e)$; $384 (4) (\pm e, c)$; $432 (4) (i, \pm e, c)$; $475 (4b) (\pm e, c)$; $568 (10) (k, \pm e, c)$; $647 (4) (k, \pm e, c)$; $656 (7) (k, \pm e)$; $768 (4) (k, i, f, \pm e, c)$; $863 (2b) (k, e)$; $1050 (12) (k, i, g)$,

$f, \pm e$; 1121 (3) (k, e); 1162 (6) (k, i, e); 1185 (6) (k, e); 1204 (10) (k, i, e); 1290 (2) (k, e); 1383 (3) (k, e); 1479 (4) (k, f, e); 1570 (6) (k, e); 1600 (10) (k, e); 1725 (2b) (e); 1770 \pm 9 (12b) (e); 2932 (6) (q, o, k, e); 2975 (5) (q, k, e); 3073 (6b) (q, p, o, k, e)

2. *In Metastellung*. Darstellung aus *m*-Toluylsäure (F.-L.) und Phosphor-pentachlorid (KLAGES und LICKROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 32 (1898) 1560, 32, 1560). Zweimalige Vakuum-Destillation Sdp.₇₆₀ 218°7—219°7° (Lit. Sdp.₇₃₃ 219 bis 220°). Pl.-Nr. 1484 und 1485; m. F., $t=10$ bzw. 2; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1486, o. F., $t=4$; Ugd. s. s. st., Sp. s. st., $n=88$

$\Delta v = 155$ (10b) ($\pm k, \pm e, c$); 223 (5) (k, $\pm e, c, +b, +a$); 271 (5) (k, $\pm e, c$); 303 (4) (k, $\pm e, c$); 350 (2) (k, $\pm e, c$); 422 (5) (k, i, f, $\pm e, c$); 480 (1/2) (k, e); 508 (4) (k, i, e, c); 523 (3) (k, i, e, c); 540 (4) (k, i, e, c); 666 (8) (k, i, f, e, c); 770 (2) (k, e); 802 (1) (k, e); 890 (2) (k); 927 (2) (k); 946 (3) (k, e); 1002 (11) (k, i, e); 1102 (1) (k, e); 1154 (4) (k, i, e); 1174 (2) (k, e); 1242 (12) (k, i, e); 1380 (2) (k, e); 1410 (1/2) (e); 1481 (0) (e); 1582 (10) (k, e); 1599 (10) (k, e); 1719 (1/2) (e); 1759 \pm 9 (10) (e); 2872 (1?) (k, e); 2925 (4b) (q, k, e); 2964 (1) (k); 3069 (12) (q, p, o, k, e).

3. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem, einmal bei gewöhnlichem Druck. Sdp. 225°5—226°7° (Lit. 225—227°). Keine o. F.-Aufnahme wegen Gelbfärbung. Pl.-N. 1487: m. F., $t=10$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n=46$.

$\Delta v = 169$ (10) ($\pm e, c$); 264 (8) (+f, $\pm e, c$); 290 (8) ($\pm e, c$); 355 (2) ($\pm e, c$); 415 (9) ($\pm e, c$); 486 (8) (+f, $\pm e, c$); 613 (8) ($\pm e, c$); 640 (8) (e, c); 778 (12) (f, e, c); 825 (1) (e); 875 (3) (e); 1027 (1/2) (e); 1168 (15) (f, e); 1201 (12) (e); 1305 (2) (e); 1374 (4) (e); 1443 (1) (e); 1501 (3) (e); 1602 (20) (f, e); 1733 (10) (e); 1768 \pm 8 (12b) (e); 2873 (2) (e); 2924 (2) (e); 3072 (1) (e).

Chlorbenzoësäurechlorid Cl. C₆H₄.CO.Cl. Bisherige Beobachtung: keine.

4. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp._{12.5} 104°8—105°2° (Lit. Sdp.₁₀ 93—95°). Pl.-Nr. 1441; m. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n=52$.

$\Delta v = 126$ (12b) ($\pm e, +b$); 176 (4) ($\pm e$); 197 (5) ($\pm e, c, +b$); 248 (4) (+f, $\pm e, c$); 356 (2) (f, $\pm e, c$); 418 (3) ($\pm e$); 441 (7) ($\pm f, \pm e, c$); 476 (2) (e, c); 535 (7) (f, $\pm e, c$); 637 (6) (f, e, c); 653 (5) (f, e, c); 720 (1) (e); 760 (1/2) (e); 860 (1b) (f, e); 1037 (10) (g, f, e); 1131 (3) (e); 1159 (4) (e); 1185 (8) (e); 1284 (2) (e); 1460 (3) (e); 1582 (10) (e); 1725 (1) (e); 1779 \pm 12 (8b) (e); 3076 (2) (e).

5. *In Metastellung* (F.-L.). Reinigung wie oben. Sdp. 224°8—228°2° (Lit. 225°). Pl.-Nr. 1437; m. F., $t=12$; Pl.-Nr. 1439: o. F., $t=1\frac{1}{2}$. Ugd. m., Sp. s. st.; $n=67$.

$\Delta v = 152$ (8b) (+k, $\pm e, c, +b$); 203 (5) ($\pm e, c$); 245 (3) (k, $\pm e, c$); 291 (1) (k, $\pm e$); 312 (2) ($\pm e$); 326 (2) (k, e, c); 353 (1) (e); 387 (2) (e); 406 (2) ($\pm e, c$); 432 (3) ($\pm e, c$); 484 (1) (k, e); 508 (4) (k, e, c); 613 (1) (k, e, c); 657 (12b) (k, e, c); 711 (0) (k, e); 999 (10) (k, f, e); 1084 (5) (k, e); 1169 (5) (k, e); 1192 (10) (k, f, e); 1385 (0) (k, e); 1422 (1) (k, e); 1592 (12b) (k, g, f, e); 1757 \pm 11 (8b) (e); 3075 (7) (q, p, o, k, e).

6. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp._{12.5} 100°0—100°4° (Lit. Sdp.₁₈ 111°5°). Pl.-Nr. 1442: m. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n=43$.

$\Delta\nu = 153$ (8 b) (f, $\pm e$); 258 (7) (f, $\pm e$, c); 314 (3) (f, $\pm e$); 402 (6) (f, $\pm e$, c); 459 (6) ($\pm e$, c, +b); 560 (7) (f, $\pm e$, c); 625 (6) ($\pm e$, c); 717 (8) (f, $\pm e$, c); 881 (0) (e); 1020 (1 b) (e); 1090 (10) (e); 1170 (9) (e); 1201 (9) (e); 1295 ($1/2$) (e); 1398 (1) (e); 1586 (12 b) (g, f, e); 1732 ± 6 (8) (f, e); 1772 ± 8 (9 b) (e); 3078 (2) (e).

Brombenzoësäurechlorid $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CO.Cl}$. Bisherige Beobachtung: keine.

7. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Sdp.₁₃ 123°9—124°8°; Sdp. 243°4—244°5° (Lit. 245° bzw. 241—243°). Pl.-Nr. 1725; m. F., Spalt 0°04, $t = 18$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1729 (o. F.), $t = 6\frac{1}{2}$, einmaliger Substanzwechsel; wegen zu starken Untergrundes nur im Violett brauchbar: $n = 69$.

$\Delta\nu = 125$ (10) ($\pm k$, $\pm e$, c); 148 (3?) (e); 188 (7 b) ($\pm e$, c); 234 (5) (k, e, c); 295 (8) (k, $\pm e$); 355 (5) ($\pm e$, c); 394 (4) ($\pm e$, c); 437 (7) (k, $\pm e$, c); 470 (5) (k, $\pm e$, c); 530 (8) (k, $\pm e$, c); 638 (10) (k, f, $\pm e$, c); 682 (1) (e); 718 (3) (k, e); 760 (2) (k, e); 858 (2 b) (k, e, c); 1030 (12) (k, i, f, e); 1046 (3) (e); 1127 (5) (k, e); 1163 (8) (k, e); 1191 (10) (k, e); 1264 (1) (e); 1281 (4) (e); 1457 (4) (e); 1561 (3) (e); 1580 (15) (k, f, e); 1725 (3 b) (e); 1775 ± 10 (10 b) (e); 3072 (4) (q, p, e).

8. *In Metastellung*. Darstellung aus *m*-Brombenzoësäure mit Thionylchlorid. Sdp.₁₈ 131°9—132°0°; Sdp. 240°0—240°7° (Lit. 239; 240; 243°). Pl.-Nr. 1776; m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1777; m. F., Spalt verkleinert von 0°06 auf 0°04; $t = 26$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 50$.

$\Delta\nu = 145$ (11 b) ($\pm e$, +b); 192 (11) ($\pm e$, c); 220 (7) (e); 268 (5) ($\pm e$, c); 302 (11) (f, $\pm e$); 327 (2) (f, $\pm e$); 429 (7) ($\pm f$, $\pm e$, c); 468 (2) ($\pm e$); 513 (8 b) ($\pm e$, c); 590 (2 b) ($\pm e$); 649 (10) ($\pm e$, c); 691 (4) (e); 791 (2) (e, c); 896 (3) (e); 990 (15) (f, e); 1066 (4) (e); 1180 (14) (f, e); 1411 (3) (e); 1469 (2) (e); 1580 (15 b) (g, f, e); 1750 ± 10 (14 b) (g, f, e); 1791 (1) (e?); 3074 (4) (e).

9. *In Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₄ 126°4—127°2° (Lit. Sdp.₁₇ 132—135°); Schmp. 39°8° (Lit. Schm. 41° bzw. 42°); Pl.-Nr. 1749: m. F., Spalt 0°05; $t = 17$, $\vartheta = 45^\circ$, Ugd. s. st., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1750: o. F., Spalt 0°03; $t = 15$; $\vartheta = 43^\circ$, einmaliger Substanzwechsel; Ugd. s. s. st. (im Blau unbrauchbar), Sp. s. st.; $n = 47$.

$\Delta\nu = 145$ (4) (+e); 223 (4) (f, e, c, +b); 243 (7) ($\pm e$); 273 (2) ($\pm e$); 379 (—) ($\pm e$, c); 439 (6) (k, $\pm e$, c); 537 (8) (k, $\pm e$, c); 624 (7) (k, $\pm e$, c); 702 (10) (k, $\pm e$); 881 (0) (k, e); 1012 (2) (k, e); 1064 (12) (k, e); 1170 (12) (k, e); 1201 (10) (k, e); 1302 (1) (e); 1395 (2) (e); 1482 (2) (e); 1526 (8 b) (k, e); 1582 (15 b) (k, e); 1727 ± 7 (8 b) (e); 1771 ± 12 (10 b) (e); 3074 (3) (e).

Benzol-Dicarbonsäurechlorid $\text{C}_6\text{H}_4.\text{(CO.Cl)}_2$. Bisherige Beobachtung: keine.

10. *In Orthostellung* (Phthalsäurechlorid) (F.-L.). Pl.-Nr. 721 und 724; beide m. F., $t = 10$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 157$ (10) ($\pm e$, c); 212 (5) ($\pm e$, c); 252 (2) (e); 268 (2) (e); 324 (2) (e); 350 (2) (e); 464 (6) (f, e, c); 564 (10) (f, e, c); 638 (4) (e); 660 (8) (e, c); 858 ($1/2$) (e); 895 ($1/2$) (e); 1013 (2) (e); 1047 (8) (e); 1166 (4) (f, e); 1202 (10) (e); 1244 ($1/2$) (e); 1469 (2) (e); 1589 (10) (e); 1736 (5 b) (e); 1787 (5 b) (e); 1844 (2) (e); 3080 (2) (e).

11. *In Metastellung* (Isophthalsäurechlorid). Herstellung aus Isophthalsäure und Thionylchlorid (H. MEYER, Mh. Chem. 22 (1901), 426. Dreimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₄ 142°6—143°. Schmp. 40°5—41° (Lit. 41°); Pl.-Nr. 1450; m. F., $t = 10$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1454 und 1455, m. F., Spalt 0°04, $t = 1\frac{1}{2}$ und 3; Pl.-Nr. 1453: o. F., $t = 1$. In allen Fällen $\vartheta = 45^\circ$; $n = 55$.

$\Delta v = 140 (4) (\pm e); 176 (8) (\pm e, c); 230 (3) (e, c); 290 (4) (\pm e); 317 (4) (k, \pm e, c); 374 (2) (\pm e, c); 419 (3) (k, \pm e); 442 (4) (k, \pm e, c); 496 (4) (k, e); 510 (4) (k, e); 528 (4) (e, c); 660 (6) (k, f, \pm e, c); 704 (2) (e); 728 (1/2) (e); 998 (10) (k, g, f, e); 1147 (1) (k, e); 1170 (3) (k, f, e); 1231 (10) (k, e); 1425 (2) (k, e); 1592 (12 b) (k, f, e); 1760 \pm 13 (12 b) (e); 3080 (3) (q, k, e).$

12. *In Parastellung* (Terephthalsäurechlorid). Herstellung aus Terephthalsäure, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (LOCKER, Bl (3), 11, 927). Dreimalige Vakuum-Destillation. Kp.₁₈ 140°6—141°; Fp. 80°4° (Lit. 79—80°; 83—84°; 77°). Pl.-Nr. 1449: m. F., $t=11$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1451: m. F., Spalt 0°04; $t=1$; Pl.-Nr. 1452; o. F., Spalt 0°04; $t=1\frac{3}{4}$ (Braunfärbung); $n=45$.

$\Delta v = 187 (1) (\pm e); 222 (5 b) (e, c); 271 (2) (\pm e); 402 (1/2) (e); 433 (3 b) (k, f, \pm e, c); 487 (4) (k, \pm e, c); 501 (2) (e); 629 (6) (k, f, \pm e, c); 694 (7) (k, e); 706 (7) (e, c); 746 (2) (e, c); 904 (3) (k, f, e); 1169 (15) (k, g, f, e); 1202 (7) (k, e); 1601 (20 b) (k, g, f, e); 1761 \pm 12\frac{1}{2} (12 b) (e); 3086 (1/2) (e).$

13. *p-Methoxy-Benzoesäurechlorid* H₈C₆O.C₆H₄.CO.Cl (F.-L.). Zweimalige Destillation bei verminderter Druck. Kp.₁₄ 137°6—137°8°; Kp. (unter Zersetzung) 258°4—260°5° (Lit. Kp. unter Zersetzung 262—263°). Pl.-Nr. 1874: m. F., Spalt 0°04; $t=9$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n=44$. Sowohl Ramanspektrum als Kochpunkt führen zum Verdacht, daß die Substanz nicht ganz einheitlich ist; möglicherweise handelt es sich um eine Verunreinigung durch das Metaderivat.

$\Delta v = 148 (6) (\pm e); 232 (3) (e, c); 286 (5) (\pm e); 403 (4) (\pm e, c); 448 (4) (\pm e); 463 (3) (e, c); 499 (1) (e); 607 (8) (f, \pm e, c); 646 (5) (\pm e, c); 729 (3) (e); 778 (7) (e, c); 873 (3) (e); 1002 (3) (e); 1022 (1/2) (e); 1059 (1/2) (e?); 1104 (3) (e?); 1160 (15 b) (g, f, e); 1211 (8) (e); 1262 (5) (e); 1316 (5 b) (e); 1422 (2) (e); 1460 (2) (e); 1501 (2) (e); 1570 (8) (e); 1596 (20) (f, e); 1731 (10) (f, e); 1764 (10) (e).$

Synthetische Versuche in der Zuckergruppe (II. Mitteilung)

Über einige Derivate der Cellobiose

Von

J. BISKO und H. ZAK

Aus dem Laboratorium der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische
Industrie Wien XVII

(Eingegangen am 17. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Auf Grund der Untersuchungen, die vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium über synthetische Lactoside¹ durchgeführt wurden, lag es nahe, analoge Versuche auf andere Disaccharide auszudehnen. Zunächst wurde Maltose in Betracht gezogen, die jedoch trotz lange fortgesetzter Bemühungen keine brauchbaren Produkte lieferte.

Dies mag teilweise dadurch verursacht sein, daß die käufliche Maltose nach FISCHER² kein einheitliches Produkt ist. Die nach verschiedenen Arbeitsweisen durchgeführte Acetylierung bzw. Bromierung führte nicht zu kristallisierenden Stoffen, sondern nur zu amorphen, leicht zersetzbaren Substanzen. Da jedoch FISCHER³ mit ähnlichen Produkten durch Kupplung mit Menthol zu einem brauchbaren Maltosid gelangte, führten wir mehrfache Versuche mit Rhodan-, Phtalimid- und Cyansilber durch, erhielten aber nur ölige Produkte, die zwar bromfrei waren, aber wegen ihrer amorphen Beschaffenheit und Zersetzblichkeit nicht charakterisiert werden konnten. Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff auf Octacetylmaltose führte wohl zu einem kristallisierten Produkt, jedoch in ganz unzulänglicher Ausbeute.

Dagegen sind die analogen Derivate der Cellobiose relativ leicht zugänglich. Das Octacetyl-derivat kann durch Acetolyse der Cellulose ohne Schwierigkeit dargestellt werden; wir benützten von den verschiedenen modifizierten Herstellungsweisen die Vorschrift von GATTERMANN, nach der die Octacetylcellobiose vom Schmp. 220° in guter Ausbeute erhalten wird. Die Bromierung mit Bromwasserstoff-Eisessig nach FISCHER⁴ verläuft glatt, wenn man nur das vollständig reine Acetylprodukt verwendet. Das Bromderivat ist im Gegensatz zu anderen Acetobromzuckern recht beständig und bleibt selbst an freier Luft wochenlang unverändert.

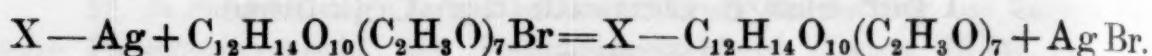
¹ Mh. Chem. 55 (1930) 25, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 623.

² E. FISCHER und E. ARMSTRONG, Ber. dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 3153.

³ E. und H. FISCHER, ebenda 43 (1910) 2521.

⁴ E. FISCHER und G. ZEMPLEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43 (1910) 2536.

Dieses Bromprodukt wurde zunächst mit den Silbersalzen des Rhodans, Cyans, Phtalimids, Theophyllins und Theobromins in Reaktion gebracht, wobei folgender Reaktionsverlauf anzunehmen ist:



Diese Kupplungsversuche erfolgten in einer Lösung von *m*-Xylol, das mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und über Natrium destilliert worden war.

Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Silberbromids und unveränderter Silbersalze ergaben sich beim Fällen des Reaktionsproduktes mit Petroläther in der Regel zunächst amorphe Körper, die sich in den positiven Fällen aus absolutem Alkohol oder Benzol kristallisiert erhalten ließen. Die Acetorhodancellobiose ist schön kristallisiert und sehr beständig, die entsprechenden Produkte aus Phtalimid und Theophyllin zwar kristallisiert, aber wegen ihrer Zersetzung viel schwerer faßbar, die Theobrominverbindung konnte nicht rein dargestellt und die Cyanverbindung überhaupt nicht erhalten werden. Die Eigenschaft der Acetorhodanglukose⁵, durch Anlagerung von einem Mol Äthylalkohol ein Derivat des Thiourethans, in welchem ein H des Amids durch den Rest des acetylierten Zuckers ersetzt ist, zu liefern, konnte bei der Cellobioseverbindung ebensowenig beobachtet werden wie seinerzeit bei der Lactoseverbindung⁶. Versuche, die Acetylverbindungen der Cellobioside durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak oder Barytlösung in die Cellobioside selbst überzuführen, blieben bisher ohne Erfolg. Die erhaltenen, durchwegs syrupösen Substanzen waren zwar in Wasser löslich, was auf eine eingetretene Verseifung hinweist, doch konnten sie auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden. Es ist wohl anzunehmen, daß die verseifenden Mittel die Disaccharidbindung zerstören und weitergehende Zersetzung verursachen.

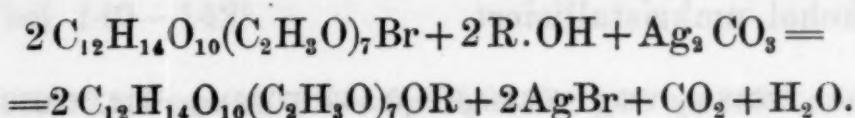
Des weiteren wurde versucht, höhere hydroaromatische Alkohole mit Acetobromcellobiose in Reaktion zu bringen, wobei die von FISCHER⁷ angewandte Methode — Schütteln des in wasserfreiem Chloroform gelösten Bromproduktes in Gegenwart von Silberkarbonat — benutzt wurde.

⁵ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 1377.

⁶ Mh. Chem. **55** (1930) 25, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **138** (1929) 623.

⁷ E. FISCHER und K. RASKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 1465.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Wir haben diese Reaktion auf das Menthol und *d*-Borneol angewandt; beim Menthol verlief sie glatt und lieferte ein schön kristallisiertes Acetylcellobiosid, beim Borneol trat jedoch keine Kupplung ein, wir erhielten neben einer geringen Menge Hepta-acetylcellobiose ein dem von FISCHER beschriebenen ähnliches Tetradekaacetyl-derivat eines Tetrasaccharides. Da die Verseifung des Acetylmenthollactosides⁸ und des Maltosides⁹ glatt verlaufen war, erwarteten wir auch, vom Acetylmentholcellobiosid leicht zum Mentholcellobiosid zu gelangen, konnten dieses aber leider trotz mannigfacher Versuche nicht erhalten.

Schließlich versuchten wir noch, Phenole mit Acetobromcellobiose in Reaktion zu bringen, und zwar nach der Methode, die FISCHER¹⁰ zur Darstellung des Vanillinglukosides verwendet hatte. Die mit Vanillin und Thymol angestellten Versuche ergaben jedoch keine positiven Resultate.

Versuchsteil.

1. Rhodansilber und Acetobromcellobiose.

4g Rhodansilber und 10g Acetobromcellobiose, beide bei 130° und 10mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet und feingepulvert, werden in 150cm³ frisch über Natrium destillierten Xylols eingetragen und im Ölbad 2 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 130° erhitzt. Dann saugt man die heiße Flüssigkeit von den Silbersalzen ab, extrahiert diese mit heißem Chloroform und gießt die heißen Filtrate in dünnem Strahl in gut gekühlten Petroläther, wobei sich ein flockiger Niederschlag bildet. Dieser wird abgesaugt und in warmem, absolutem Alkohol gelöst. Beim langsamem Abkühlen scheidet sich die Acetorhodan-cellobiose in schönen Nadeln aus. Ausbeute 6—7g (zirka 70% der Theorie). Die Substanz schmilzt scharf bei 201° (unkorr.), ist leicht löslich in Essigester, Chloroform, warmem Alkohol, Benzol und Xylol, kaum löslich in Äther, praktisch unlöslich in Petroläther. Kaltes Wasser löst wenig, warmes etwas mehr.

⁸ Mh. Chem. 55 (1930) 25, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 623.

⁹ E. und H. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 43 (1910) 2521.

¹⁰ E. FISCHER und K. RASKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909) 1465.

Für die Analyse wurde der Körper noch viermal aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

4.352 mg Sbst.: 7.648 mg CO₂, 2.064 mg H₂O. — 3.062 mg Sbst.: 0.056 cm³ N (22, 752 mm).

C₂₇H₃₅O₁₇ NS. Ber. C 47.83%, H 5.21%, N 2.07%.
Gef. „ 47.92%, „ 5.27%, „ 2.09%.

Zur optischen Bestimmung diente analysenreine Substanz in Essigesterlösung. Für weißes Licht ergab sich:

$$(z)^{19} = \frac{-0.57^{\circ} \cdot 100}{1.7686} = -7.48^{\circ}$$

Versuche, die Acetylgruppen mittels Ätzbariums abzuspalten, führten, wie oben erwähnt, zu keinen definierbaren Produkten. Trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen gelangte man immer nur zu gelblichen, bitter schmeckenden Syrupen, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

Eine Anlagerung von Alkohol unter Bildung einer Thiourethanverbindung, wie sie FISCHER¹¹ bei der Glukose durchführte, trat bei der Acetorhodancellobiose nicht ein, da sie auch bei langer Einwirkung gegen heißen Alkohol resistent ist. Die Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak, die bei der analogen Glukoseverbindung zur Abspaltung der Acetylgruppen und Bildung eines Thioharnstoffglukosides geführt hatte, ergab im vorliegenden Falle nur eine hellgelbe, bittere Substanz von syrupöser Beschaffenheit, die nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

2. Phtalimidsilber und Acetobromcellobiose.

10 g Acetobromcellobiose, bei 130° und 10 mm Druck getrocknet, und 2.5 g gut getrocknetes Phtalimidsilber werden in 150 cm³ absoluten Xylols 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird nach Zusatz von 0.5 g Phtalimidsilber die Temperatur während 10 Minuten auf 130° gesteigert. Längeres Erhitzen führt zu Zersetzung. Man filtriert vom Bromsilber ab und gießt die erkaltete Lösung in 400 cm³ eisgekühlten Petroläther, wobei ein gelblicher, feinflockiger Niederschlag ausfällt. Beim Umkristallisieren aus Benzol zeigte sich, daß der Körper zersetzt ist. In den Mutterlaugen der Kristallisationen schieden sich nämlich immer wieder kleine Mengen Phtalimid aus, ebenso fielen nach dem Wiederauflösen der Substanz geringe Mengen der schwer löslichen Heptaacetylcellobiose aus, die jedesmal durch Filtration beseitigt wurden. Mit einer Verfärbung ist diese Zersetzung nicht verbunden. Andere Lösungsmittel (Alkohol, Chloroform) bieten keinen Vorteil.

¹¹ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 47 (1914) 1377.

Die möglichst gereinigte Substanz ist feinkristallisiert und schmilzt bei 140—142°.

3.977 mg Sbst.: 7.879 mg CO₂, 1.874 mg H₂O. — 3.120 mg Sbst.: 0.0504 cm³ N (21° 746 mm).

C₃₄H₅₉O₁₉N (765). Ber. C 53.24, H 5.26, N 1.83.
Gef. „ 54.03, „ 5.27, „ 1.84.

Der Körper ist leicht löslich in Essigester, Chloroform, Azeton, warmem Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther. In Wasser zersetzt er sich rasch. Die Verseifung verlief resultatlos.

3. Theophyllinsilber und Acetobromcellulose.

10 g wie oben getrocknete Acetobromcellulose und ebenso getrocknete 5 g Theophyllinsilber¹², feinst gepulvert und gemischt, werden mit 100 cm³ frisch über Natrium destillierten Xylols 2 Stunden unter häufigem Schütteln bei 100° digeriert. Dann wird nach Zugabe von 0.5 g des Silbersalzes einige Minuten zum Sieden erhitzt. Es ist wichtig, zuerst längere Zeit auf niedrigerer Temperatur zu halten, da sich sonst das Reaktionsprodukt ölig abscheidet und die Ausbeute sehr schlecht wird. Da die Xyloolösung in diesem Falle schlecht filtrierbar ist, setzt man zu der abgekühlten Flüssigkeit 50 cm³ Chloroform, saugt von den Silbersalzen ab und gießt in 500 cm³ eiskalten Petroläther, wobei ein pulveriger Niederschlag ausfällt. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 7.5 g, doch ist die Reinigung verlustreich, da der Körper zersetzt ist und beim Umlösen sich ein Teil ölig abscheidet. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Alkohol. Nach zehnmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Körper, der nicht sehr gut kristallisiert, bei 174°, nachdem schon bei 165° Sinterung begonnen hatte.

4.323 mg Sbst.: 7.901 mg CO₂, 2.170 mg H₂O. — 2.873 mg Sbst.: 0.1781 cm³ N (22°, 748 mm).

C₃₃H₄₂O₁₀N₄ (798.3). Ber. C 49.60, H 5.30, N 7.02.
Gef. „ 49.62, „ 5.61, „ 7.05.

Die optische Bestimmung wurde in Essigesterlösung durchgeführt. Es ergab sich für weißes Licht:

$$(\alpha)^{19} = \frac{+0.76^{\circ} \cdot 100}{1.5376} = +14.1^{\circ}$$

¹² E. FISCHER und ACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895) 3139.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, warmem Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther. In Wasser löst er sich langsam unter Zersetzung.

Die Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak führte zu keinen charakterisierbaren Produkten.

4. Theobrominsilber und Acetobromcellulose.

Die Reaktion wurde so wie im vorausgehenden Falle durchgeführt. Das aus Petroläther gallertig ausfallende, nach dem Trocknen pulverige Rohprodukt schied sich beim Umlösen aus Benzol in gut kristallisiertem Zustand aus. Trotzdem gelang es nicht, den Körper in analysenreinem Zustand zu erhalten; die Analysendaten machten es wahrscheinlich, daß ein Gemisch des erwarteten Kupplungsproduktes mit Heptaacetylcellulose vorlag, dessen Trennung nicht möglich war.

5. Cyansilber und Acetobromcellulose.

Bei wiederholten Kupplungsversuchen, bei denen stets starke Bromsilberabscheidung eintrat, wurde jedesmal ein gut kristallisierter Körper erhalten, der bei 166° schmilzt. Auffallenderweise ist dieser Stoff frei von Stickstoff und zeigt auch nicht die für Acetylcyancellulose berechneten C- und H-Werte. Es dürfte sich um ein Gemisch von Heptaacetylcellulose und einem Tetradekaacetyltetrasaccharid handeln.

6. *l*-Menthol und Acetobromcellulose.

10g wie oben getrocknete Acetobromcellulose und 20g reines, trockenes *l*-Menthol wurden in 100 cm³ über Phosphorpentoxyd destillierten Chloroforms gelöst und mit 5g frisch gefälltem, im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknetem Silberkarbonat versetzt. Eine stürmische Reaktion, wie sie FISCHER¹³ bei ähnlichen Reaktionen beschreibt, war nicht zu beobachten. Nach vierstündigem Schütteln in der LIEBIGSCHEN Ente war die Umsetzung beendet. Man filtrierte von den Silbersalzen ab, wusch diese mit Chloroform nach und mischte das Filtrat mit 1500 cm³ eiskaltem Petroläthers. Das Kondensationsprodukt schied sich erst ölig ab, ging aber bald in festen, pulverigen Zustand über. Es wurde nach dem Absaugen in möglichst wenig Chloroform gelöst und wieder mit eiskaltem Petroläther gefällt. Diese Prozedur wird wiederholt, bis das Produkt völlig geruchlos ist. Nun kristallisierte man aus heißem absoluten Alkohol unter Tierkohlezusatz um, wobei das Filtrat beim Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach weiterem viermaligen Umfällen aus absolutem

¹³ E. FISCHER und K. RASKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909) 1465.

Alkohol war die Substanz rein. Sie war gut kristallisiert und schmolz bei 163—165° ohne Zersetzung.

4.486 mg Sbst.: 9.110 mg CO₂, 2.976 mg H₂O.

C₃₆H₅₄O₁₈ (774.4). Ber. C 55.70, H 7.03.

Gef. „ 55.39, „ 7.42.

Zur optischen Bestimmung diente analysesreine Substanz in Essigesterlösung. Es ergab sich für weißes Licht:

$$(\alpha)^{18} = \frac{-0.42^{\circ} \cdot 100}{1.3720} = -11.2^{\circ}$$

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Die Ausbeute betrug etwa 40% der theoretischen. Verschiedene Versuche, durch Verseifung des Stoffes zu dem Mentholcellobiosid selbst zu gelangen, führten zu keinem positiven Ergebnis.

7. *d*-Borneol und Acetobromcellobiose.

Unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie im vorigen Falle wurden 5 g Acetobromcellobiose, 15 g Borneol und 2.5 g Silberkarbonat in 70 cm³ Chloroform zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Schütteln war die Bromabspaltung vollständig erreicht. Das in gleicher Weise wie in den übrigen Fällen abgeschiedene Rohprodukt war nicht einheitlich. Beim Auflösen in absolutem heißen Alkohol ergab sich ein schwerer löslicher Anteil, dessen Schmelzlinie 190—198° sowie dessen Zusammensetzung (C 49.26%, H 5.77%) auf Heptaacetylcellobiose hinwiesen.

Die Mutterlauge dieses kristallisierenden Stoffes lieferte eine gallertige Substanz, die beim Verreiben mit Petroläther pulverig wurde. Nach öfterem Umlösen bildete sie ein amorphes Pulver, das nach seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung (C 49.70%, H 6.10%) dem von FISCHER¹⁴ beobachteten Tetradekaacetyltrasaccharid sehr ähnlich ist. Jedenfalls ist aber das *d*-Borneol nicht mit dem Zuckerrest gekuppelt worden.

8. Auf die mit Vanillin und Thymol angestellten Versuche soll, da sie bisher ergebnislos verliefen, nicht näher eingegangen werden.

¹⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. 43 (1910) 2536.

Über die Esterhydrolyse in reinem Wasser

von

A. SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 21. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 10. 1935)

Veranlassung zu nachstehenden Erörterungen gaben zwei vor kurzem erschienene Arbeiten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihre Verfasser von der *einschlägigen Literatur* so gut wie *keine Notiz* nehmen. In den beiden Arbeiten wird der Versuch gemacht, neben der durch *Wasserstoffion* beschleunigten Esterhydrolyse eine etwaige *unkatalysierte Reaktion* (Action spontanée de l'eau) festzustellen. A. KIRRMANN¹ findet eine solche bei der Hydrolyse des Allylesters und Äthylesters der Brenztraubensäure und den Azetaten der Orthoaldehyde (Acrolein und Propionaldehyd). Die Meßmethode war die konduktometrische. W. POETHKE² findet hingegen bei den Äthylestern der Ameisensäure und Essigsäure lediglich *saure Hydrolyse*. Der Reaktionsfortschritt wurde titrimetrisch verfolgt.

Die Hydrolyse oder Verseifung der Ester unterliegt bekanntlich der Zeitgleichung einer *Nebenwirkung*³:

$$dx/dt = (k_w + k_s h + k_a i) (a - x) \quad (1)$$

wo a die Anfangskonzentration des Esters, x die Umsatzvariable, h und i die Konzentrationen von Wasserstoffion und Hydroxylion und die drei k die Koeffizienten der Wasserverseifung, der sauren Verseifung und der alkalischen Verseifung bedeuten. Die Werte von h und i sind miteinander durch $h i = w$ verknüpft, wo w das Ionenprodukt des Wassers ist.

Aus Gleichung (1) folgt, daß es ein $h = h_0$ und $i = i_0$ geben muß, wo die Hydrolysegeschwindigkeit ein *Minimum* und die Stabilität des Esters ein *Maximum* ist. Für dieses *Stabilitätsmaximum* ist:

$$h_0 = \sqrt{k_a w / k_s} \quad (2)$$

und damit:

¹ A. KIRRMANN, Bull. Soc. chim. France [5] 1 (1934) 247 u. 254.

² W. POETHKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1031.

³ Siehe u. a. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33 (1927) 322.

$$k_s h_0 = k_a i_0 = \sqrt{k_s k_a w} \quad (3)$$

oder in Worten: Im Stabilitätsmaximum wird der Ester durch Wasserstoffion und Hydroxylion *gleich rasch* verseift.

Kleine Werte von k_w müssen daher im *Stabilitätsmaximum* aufgesucht werden, die Wasserverseifung wird um so *leichter* zu beobachten sein, je *größer* der Wert des Verhältnisses:

$$v = k_w / 2 \sqrt{k_s k_a w} \quad (4)$$

ist. Der jeweilig geltende Wert von h bestimmt im Verein mit den *drei* Koeffizienten das Phänomen der Hydrolyse.

Verseift der Ester in „reinem“ Wasser als Lösungsmittel, so bestimmt x oder die *laufende* Konzentration der dem Ester zugrundeliegenden *Carbonsäure* den Wert von h . Ist x *nicht zu klein*, so folgt für die Azidität:

$$h = -\delta/2 + \sqrt{\delta^2/4 + \delta x} \quad (5)$$

wo δ die Dissoziationskonstante der Carbonsäure ist. Wenn bei dieser Azidität die *alkalische* Verseifung verschwindend *langsam* geht gegenüber den beiden anderen, so nimmt die Gleichung (1) die Form an:

$$dx/dt = [k_w + k_s \delta/2 \cdot (\sqrt{1+4x/\delta} - 1)](a-x). \quad (6)$$

Von dieser Gleichung sagt KIRRMANN, daß sie *schwer*, POETHKE, daß sie *nicht* integrierbar ist. Ich will daher ihr *Integral* für zwei Wertepaare von x und t hinschreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_s \delta}{4} (t_2 - t_1) &= \frac{\sigma}{(\rho^2 - \sigma^2)} \ln \frac{u_2 - \sigma}{u_1 - \sigma} + \frac{1}{2(\rho + \sigma)} \ln \frac{\rho + u_2}{\rho + u_1} + \frac{1}{2(\rho - \sigma)} \ln \frac{\rho - u_1}{\rho - u_2} \\ \sigma &= \frac{k_s \delta - 2k_w}{k_s \delta} \quad \rho = \sqrt{\frac{4a}{\delta} + 1} \quad u = \sqrt{\frac{4x}{\delta} + 1} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Wenn das k_w derart klein ist, daß die Wasserverseifung gegenüber der *sauren* Verseifung vernachlässigt werden kann, wird $\sigma = 1$ und das Integral (7) degeneriert zu:

$$2a k_s (t_2 - t_1) = 2 \ln \frac{u_2 - 1}{u_1 - 1} + (\rho - 1) \ln \frac{\rho + u_2}{\rho + u_1} + (\rho + 1) \ln \frac{\rho - u_1}{\rho - u_2} \quad (8)$$

Wenn umgekehrt $k_s \delta$ verschwindend klein ist gegenüber $2k_w$, so wird $\sigma = -\infty$, und dann entartet die Gleichung (7) zu:

$$k_w (t_2 - t_1) = \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad (9)$$

was besagt, daß allein die *Wasserverseifung* zu beobachten ist.

Für Säuren, deren δ nicht zu klein, aber auch nicht zu groß ist, degeneriert die Gleichung (5) zu:

$$h = \sqrt{\delta x} \quad (10)$$

was für die *Mehrzahl* der Carbonsäuren mittlerer Konzentration zutrifft.

Dann wird aus Gleichung (6):

$$dx/dt = (k_w + k_s \sqrt{\delta x}) (a - x) \quad (11)$$

und ihr Integral lautet:

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_s \sqrt{\delta}}{2} (t_2 - t_1) &= \frac{1}{2(\sqrt{a} + \lambda)} \ln \frac{\sqrt{a} - \sqrt{x_1}}{\sqrt{a} - \sqrt{x_2}} + \frac{1}{2(\sqrt{a} - \lambda)} \ln \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x_2}}{\sqrt{a} + \sqrt{x_1}} - \frac{\lambda}{a - \lambda^2} \ln \frac{\lambda + \sqrt{x_2}}{\lambda + \sqrt{x_1}} \\ \lambda &= \frac{k_w}{k_s \sqrt{\delta}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Wenn nunmehr k_w verschwindend klein ist, wird $\lambda = 0$, und dann folgt die Konstante der sauren Verseifung aus (12) durch Entartung:

$$k_s \sqrt{\delta} (t_2 - t_1) = \frac{1}{\sqrt{a}} \ln \frac{(\sqrt{a} - \sqrt{x_1})(\sqrt{a} + \sqrt{x_2})}{(\sqrt{a} - \sqrt{x_2})(\sqrt{a} + \sqrt{x_1})} \quad (13)$$

oder, wenn man „von Anfang an integriert“ und also x_1 und t_1 Null wählt:

$$k_s \sqrt{\delta} = \frac{1}{t \sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}} \quad (14)$$

Andererseits wird für $k_s = 0$ aus (12) wieder die Gleichung (9).

Vor vielen Jahren hat A. B. MANNING⁴ in einer ausgezeichneten Untersuchung die Hydrolyse des *Ameisensäureäthylesters* in reinem Wasser konduktometrisch und titrimetrisch gemessen und die Konstanz des nach (8) berechneten Koeffizienten k_s feststellen können. Die Anfangskonzentrationen a des Esters lagen zwischen 0'05 und 0'17. Der Wert des Koeffizienten k_s in den üblichen Einheiten (Mole je Liter und Minute) ergab sich zu $k_s = 0'184$ (25°).

Die Hydrolyse des Äthylformiats in reinem Wasser lässt sich somit als *saure Verseifung* darstellen, der Umsatz nach einer etwaigen Wasserverseifung ist *verschwindend*. Selbstredend gilt das in Ansehung der gewählten Anfangskonzentration a des Esters. Würde man zu einer *verdünnteren* Esterlösung übergehen,

⁴ A. B. MANNING, J. chem. Soc. London 119 (1921) 2079.

so könnte man die anderen Verseifungswege *nicht mehr vernachlässigen*, denn im Neutralitätsgebiete ($h=10^{-7}$) verseift nach dem Werte von k_a der Ameisensäureester ganz überwiegend *alkalisch*⁵.

In Unkenntnis der Arbeit von MANNING kommt POETHKE zu dem nämlichen Ergebnis wie MANNING. POETHKE prüft die Gleichung (14), welcher die Beziehung (10) zugrundeliegt. Das h einer Ameisensäurelösung läßt sich jedoch *genau nur nach Gleichung (5)* beschreiben. Läßt man aber die Gleichung (10) als rohe *Annäherung* gelten, so folgt aus den Messungen von POETHKE für Äthylformiat $k_s=0.103$ (20°).

Dagegen gilt die Gleichung (10) für *Essigsäure* nicht zu kleiner Konzentration. POETHKE hat auch versucht, die Hydrolyse des Äthylazetats in Wasser allein nach Gleichung (14) zu berechnen. Da dieser Ester auf dem alkalischen und sauren Wege sehr viel langsamer verseift als der Ameisensäureester, bleibt die Reaktion zu Anfang lange Zeit in dem Gebiete, wo das h und damit die Geschwindigkeit *schlecht definiert* ist und im wesentlichen durch die Verunreinigungen des Lösungswassers und des Esters bestimmt wird. Das hat POETHKE auch experimentell gezeigt. Vom Standpunkt der Theorie war diese Sachlage vorauszusehen. So führten seine mühevollen, auf lange Zeiträume ausgedehnten Messungen zu keinen wesentlichen und verwertbaren Ergebnissen, denn daß die Verseifung des Äthylazetats bei *erheblicher* Essigsäurekonzentration eine *saure* ist, ist allbekannt. An den sprügenden Punkt, ob im Stabilitätsmaximum eine Wasserverseifung nachweisbar oder nicht nachweisbar ist, kommen seine Messungen nicht heran.

Eine *merkliche* Wasserverseifung findet KIRRMANN bei der Hydrolyse der *Ester der Brenztraubensäure* in reinem Wasser. In folgendem sind seine Meßergebnisse am Äthylpyruvat wiedergegeben. In der ersten Zeile findet sich die Reaktionszeit in Minuten, in der zweiten die Konzentration der gebildeten Brenztraubensäure, in der dritten die von mir intervallweise berechnete *Konstante erster Ordnung*. Für kleine Werte von x mußte die Reihenentwicklung benutzt werden⁶. Die Anfangskonzentration des Esters ist im ersten Versuche $a=0.117$, im zweiten $a=0.0608$.

⁵ A. SKRABAL und A. SPERK, Mh. Chem. 38 (1917) 191.

⁶ Siehe A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. 63 (1933) 6 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 142 (1933) 216.

t	5	70	123	240	540	1380	1560	1950	3180	3420	4320
$10^3 x$	0.21	0.347	0.457	0.704	1.400	3.93	4.58	6.28	12.08	13.34	18.42
$10^5 k$	—	1.80	1.77	1.82	2.00	2.63	3.20	3.91	4.37	5.04	5.58
t	5	120	240	540	1500	1980	2835	3420	4275	4890	6240
$10^3 x$	0.12	0.24	0.365	0.750	2.00	2.73	4.27	5.50	7.38	8.85	12.20
$10^5 k$	—	1.73	1.71	2.11	2.19	2.61	3.14	3.72	4.05	4.53	4.94
											5.78

Die Koeffizienten sind zu *Anfang* der Reaktion *annähernd konstant*, später nehmen sie zu, woraus auf das Vorliegen einer *sauren* Verseifung zu schließen ist. Ferner nimmt KIRRMANN an, daß zu *Anfang* der Reaktion *lediglich Wasserverseifung* vorliegt, und berechnet daher das k_w nach:

$$k_w = \frac{1}{a} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)_{x=0}$$

zu $k_w = 1.736 \cdot 10^{-5}$ (25°) in unseren Einheiten.

Wenn die Dinge wirklich so liegen würden, so ließe sich sehr leicht auch ein Näherungswert für k_s gewinnen — KIRRMANN berechnet einen solchen — und diese Werte von k_s und k_w ließen sich nach dem Integral (7) überprüfen, denn auch für die Brenztraubensäure ($\delta = 3.2 \cdot 10^{-3}$) muß, wie für die Ameisensäure, die Gleichung (5) benutzt werden.

Das Rechenverfahren von KIRRMANN setzt voraus, daß im Stabilitätsmaximum die Wasserverseifung die beiden anderen Verseifungsarten weit *übertrifft*. Das ist für $v \gg 1$ der Fall. Die „Reaktionskurve“ hat dann im Stabilitätsmaximum einen *horizontalen* Verlauf (Kurve *a* in Fig. 2 meiner Arbeit³) oder die Reaktionsgeschwindigkeit ist über einen *weiten Bereich* von h von letzterem *unabhängig*. Das ist beim Methyldichlorazetat⁷ und beim Essigsäureester des Glyoxals⁸ zu beobachten.

Ist hingegen $v = 1$ oder von ähnlicher Größenordnung, so zeigt die „Reaktionskurve“ im Stabilitätsmaximum ein *scharfes Minimum* (Kurve *b* in Fig. 2 meiner Arbeit³), die Hydrolyse des Esters verläuft nach *allen drei Verseifungsarten* im kommensurablen Maße und die Geschwindigkeit ist über *keinen* endlichen Bereich von h von letzterem *unabhängig*.

Ein solches *Minimum* zeigen auch die Messungen von KIRRMANN an den Brenztraubensäureestern, namentlich am Allylester. Es ist seiner Aufmerksamkeit *nicht* entgangen, und er hat —

⁷ A. SKRABAL und M. RÜCKERT, Mh. Chem. 50 (1928) 369 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 845.

⁸ A. SKRABAL und E. GITSCHTHALER, Z. physik. Chem. 128 (1927) 459.

unter Hinweis auf die klassische Arbeit von J. J. A. WIJS — ganz folgerichtig an das Vorliegen einer *merklichen alkalischen* Verseifung gedacht. Nun nimmt aber KIRRMANN an, daß das Verhältnis $k_a:k_s$ für Brenztraubensäureester von *derselben* Größenordnung 10^4 ist wie für Methylazetat, woraus sich nach (2) für die Azidität des Verseifungsminimums $h_0 = 10^{-5}$ berechnet, während das h seiner Meßreihen von der Größenordnung $h = 10^{-3}$ ist, woraus er schloß, daß bei seinen Versuchen am Brenztraubensäureester die *alkalische* Verseifung *vernachlässigt* werden dürfe und daß das beobachtete Minimum möglicherweise durch *Störungen* bedingt sei, die auf den Einfluß unbekannter Verunreinigungen zurückzuführen sind.

KIRRMANN übersieht, daß die Koeffizienten k_a und k_s des Äthylpyruvats vor zehn Jahren von uns gemessen wurden⁹. Aber selbst in Unkenntnis unserer Arbeit hätte die von ihm erwähnte Erscheinung, daß sich der Brenztraubensäureester mit Ätzkali wie eine *freie Säure* titrieren lasse, ihm sagen können, daß dieser Ester *sehr viel rascher* alkalisch verseifen müsse als das Methylazetat.

Aus den von uns bei 25° gemessenen Werten $k_s = 0.00816$ und $k_a = 1.1 \cdot 10^5$ folgt für die Azidität des Verseifungsminimums $h_0 = 3.67 \cdot 10^{-4}$, entsprechend einer Brenztraubensäurekonzentration $x_0 = 0.409 \cdot 10^{-3}$. Mit dieser Konzentration fällt in der Tat das von KIRRMANN beobachtete *Minimum* sehr gut zusammen, namentlich, wenn man erwägt, daß das x_0 für einen *Zeitpunkt*, das gefundene Minimum in k für ein *Zeitintervall* gilt. Diese Rechenergebnisse sprechen dafür, daß das von KIRRMANN beobachtete Geschwindigkeitsminimum *reell* ist.

Aus den Koeffizienten k_s und k_a berechnet sich für den auf die saure und alkalische Verseifung im Stabilitätsmaximum entfallenden Anteil der monomolekularen Konstante $0.60 \cdot 10^{-5}$. Zieht man diesen Betrag von dem interpolierten Minimum $1.7 \cdot 10^{-5}$ ab, so resultiert für den *Koeffizienten der Wasserverseifung*:

$$k_w = 1.1 \cdot 10^{-5}$$

Aus dem Mittel $k = 5.68 \cdot 10^{-5}$ der Schlußwerte *beider* Versuche, dem zugehörigen $x = 15.04 \cdot 10^{-3}$, das sich aus den letzten Intervallen beider Messungen als Mittel ergibt, dem zugehörigen $h = 5.52 \cdot 10^{-3}$, folgt nach:

$$5.68 \cdot 10^{-5} = 5.52 \cdot 10^{-3} k_s + 1.8 \cdot 10^{-12} \cdot 1.1 \cdot 10^5 + 1.1 \cdot 10^{-5}$$

⁹ A. SKRABAL, F. PFAFF und H. AIROLDI, Mh. Chem. 45 (1924) 141.

für die Konstante der *sauren Verseifung*:

$$k_s = 0.00826$$

in guter *Übereinstimmung* mit dem von uns 1924 gefundenen Werte.

Mit diesen drei Koeffizienten k_s , k_a und k_w wäre nun in das Integral der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \left[k_w + k_s \frac{\delta}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4x}{\delta}} - 1 \right) + \frac{k_a w}{\frac{\delta}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4x}{\delta}} - 1 \right)} \right] (a - x) \quad (15)$$

einzugetheuen. Wir wollen uns diese Rechenarbeit schenken, namentlich in Anbetracht des Umstandes, daß es noch zu erwähnende Versuchsbedingungen gibt, die zu *einfacheren* Differentialgleichungen führen, nach welchen sich die Geschwindigkeit im Stabilitätsmaximum berechnen läßt.

Dagegen wollen wir im Anschluß an die Versuchsbedingungen von KIRRMANN unter Benützung der Koeffizienten (25%):

$$\left. \begin{array}{l} k_w = 1.1 \cdot 10^{-5} \\ k_s = 8.26 \cdot 10^{-8} \\ k_a = 1.1 \cdot 10^5 \end{array} \right\} \quad (16)$$

den monomolekularen Koeffizienten $k = k_w + h k_s + i k_a$ für eine Reihe von Werten der Umsatzvariablen x berechnen.

$10^8 x$	$10^3 h$	$10^5 h k_s$	$10^5 i k_a$	$10^5 k$
0.2	0.188	0.155	0.585	1.84
0.3	0.276	0.228	0.399	1.73
0.407	0.365	0.302	0.302	1.70
0.5	0.440	0.364	0.250	1.71
1.0	0.800	0.661	0.138	1.90
2.0	1.393	1.151	0.079	2.33
5.0	2.708	2.237	0.041	3.38
10.0	4.279	3.534	0.026	4.66
15.0	5.510	4.552	0.020	5.67

Die x wurden so gewählt, daß sie *zwischen* zwei x der beiden Meßreihen von KIRRMANN zu liegen kommen. Die Übereinstimmung der berechneten k mit den im Experimente beobachteten ist eine ausgezeichnete, namentlich wenn man bedenkt, daß erstere für ein *bestimmtes* x , letztere für ein *Intervall zweier Werte* von x gelten. Es besteht somit kein Zweifel, daß über den *ganzen*, von KIRRMANN gemessenen Bereich die Hydrolyse des Esters nach *allen drei Verseifungssarten* im kommensurablen Maße nebeneinander verläuft, daß der Verlauf der Reaktion somit *nur*

durch die Differentialgleichung (15), und *nicht* durch die Gleichung (6) wiedergegeben werden kann.

Wir haben im Jahre 1924 Äthylpyruvinat auch in reinwässriger Lösung verseift und den Reaktionsfortschritt titrimetrisch ermittelt¹⁰. In Anschauung der geringen Analysengenauigkeit haben wir es aber nicht gewagt, auf eine merkliche Wasserverseifung zu schließen, obwohl zu Reaktionsbeginn der gefundene Koeffizient um etwa $1 \cdot 10^{-5}$ größer war als der aus k_s und k_a berechnete. Die Messungen von KIRRMANN nach der genaueren Leitfähigkeitsmethode bestätigen unsere älteren Meßergebnisse und sprechen dafür, daß obige Differenz $1 \cdot 10^{-5}$ reell und auf das Konto der *Wasserverseifung* zu setzen ist.

Die Koeffizienten (16) sind also das Ergebnis der kritischen Durchrechnung der Messungen von *uns* und KIRRMANN. Aus ihnen folgt für das ν des Brenztraubensäureäthylesters nach (4):

$$\nu = 1.82 \text{ (25°).}$$

Diese Zahl besagt, daß im *günstigsten* Falle — das ist im *Stabilitätsmaximum* — die *unkatalysierte* Reaktion 1.82-mal rascher verläuft als die durch H^+ und OH^- katalysierten Reaktionen.

A. KIRRMANN hat dann auch die Hydrolyse der Azetate des *Acroleins* und *Propionaldehyds* gemessen, in der Meinung, daß die Azetate der Aldehyde bisher noch niemals Gegenstand kinetischer Studien gewesen sind. Er übersieht, daß wir seit dem Jahre 1921 mit solchen Studien beschäftigt sind¹¹. Die Durchrechnung der KIRRMANN'schen Messungen — analog wie sie eben am Äthylpyruvinat gemacht wurde — scheitert an der Unkenntnis von k_s und k_a dieser Ester. Daß bei ihnen die Wasserverseifung ins Gewicht fällt, ist *nicht unwahrscheinlich*, denn beim *Tetraacetat des Glyoxals* haben wir für das Verhältnis ν , das für die Meßbarkeit von k_w bestimmend ist, den *hohen* Wert $\nu = 101.4$ feststellen können¹². Bei den Azetaten des Formaldehyds, Azetaldehyds, Propionaldehyds und Acroleins dürfte nach den vorliegenden, vorläufigen Messungen das ν wesentlich *kleiner* sein.

Nach KIRRMANN soll die *Hydrolyse der Ester in reinem Wasser* das *einfachste Mittel* sein, um eine *Wasserverseifung* aufzusuchen. Diese Behauptung kann ich aus folgenden Gründen *nicht unwidersprochen* lassen.

¹⁰ A. SKRABAL, F. PFAFF und H. AIROLDI, Mh. Chem. 45 (1924) 141.

¹¹ A. SKRABAL und A. SCHIFFERER, Z. physik. Chem. 99 (1921) 290.

¹² A. SKRABAL und E. GITSCHTHALER, Z. physik. Chem. 128 (1927) 459.

Wenn $v > 100$ ist, ist es ein leichtes, die Wasserverseifung festzustellen und zu messen. Zwar tauchen bei sehr hohen Werten von k_w neue Schwierigkeiten auf, doch gehören diese auf ein anderes Blatt.

In der Mehrzahl der Fälle der Esterverseifung liegt wohl das Verhältnis v der Größenordnung nach um 1 herum. Alsdann muß die Hydrolyse *notwendig* im *Stabilitätsmaximum* gemessen werden, wenn der Koeffizient k_w festgelegt werden soll. Die Azidität des Stabilitätsmaximums reicht nach den vorliegenden Messungen bei den einzelnen Estern von $h_0 = 10^{-3}$ bis nahe heran an den Neutralpunkt $h_0 = 10^{-7}$. Im Zuge der Hydrolyse bildet sich Carbonsäure, das h nimmt daher im Verlaufe der Reaktion zu, und wenn das Stabilitätsmaximum *durchlaufen* werden soll, so muß die *erste* Messung der Variablen x , von der das h abhängig ist, zu einem Zeitpunkt einsetzen, in welchem das h *kleiner* als h_0 ist.

Für Äthylpyruvinat ist $h_0 = 0.365 \cdot 10^{-3}$ und — wenn in *reinwässriger* Lösung gemessen wird — die zugehörige Umsatzvariable $x_0 = 0.407 \cdot 10^{-3}$. *Mindestens* die *erste* Messung muß also ein x ergeben, das *kleiner* als x_0 ist, denn nur dann kann das Verseifungsminimum beobachtet und das k_w mit einiger Sicherheit ermittelt werden. Es handelt sich also um die *Messung sehr kleiner Umsätze* wie z. B. $x = 0.1 \cdot 10^{-3}$. Die konduktometrische Methode ermöglicht solche Messungen, und die Definition von h nach Gleichung (5) ist für solche Werte von x eine genügend gute. Beim Äthylpyruvinat liegen also die Verhältnisse *relativ günstig*.

Das ändert sich sofort, wenn wir zu Estern mit einem *kleineren* h_0 übergehen. So ist für *Trimethylcarbinazetat* nach den Messungen von H. OLSSON¹³ $h_0 = 4 \cdot 10^{-7}$. Solchen h entsprechen *unmeßbar kleine* Umsätze x . Auch ist das h *nicht mehr* nach Gleichung (5) durch die Essigsäurekonzentration x allein definiert, es muß die Eigendissoziation des Wassers in Rechnung gesetzt werden. Die unvermeidlichen Verunreinigungen des Wassers und des Esters machen aber alle Rechenmaßnahmen illusorisch.

Wenn die Dinge so liegen, ist es erforderlich, zu „*gepufferten*“ Lösungen überzugehen. Die Anwendung von Puffern zwecks Messung des Koeffizienten der *alkalischen Verseifung* von Estern, die in Alkalilaugen *unmeßbar rasch* reagieren, wurde zuerst an

¹³ H. OLSSON, Z. physik. Chem. 125 (1927) 243.

unserem Institute gehandhabt¹⁴. Die EULERSCHE Schule¹⁵ hat die Hydrolyse der Ester im *Stabilitätsbereich* in gepufferten Lösungen gemessen. *Rechnerisch* liegen die Beziehungen am *einfachsten*, wenn im *Stabilitätsbereich* des Esters die Lösungen mit Hilfe des *Salzes der Carbonsäure* gepuffert werden, deren Ester gemessen werden soll¹⁶. Bezeichnet b die Konzentration des Salzes, so ist:

$$x = h/\delta \cdot (b + \delta + h) \quad (16)$$

oder, wenn b groß gegenüber $(\delta + h)$ gewählt wird:

$$x = b h/\delta \quad h = \delta/b \cdot x. \quad (17)$$

In Ansehung dieser Beziehung folgt für die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse an Stelle der Gleichung (15) die *viel einfachere*:

$$dx/dt = [k_w + k_s \delta/b \cdot x + k_a w b/\delta x] (a - x). \quad (18)$$

Diese Gleichung haben wir¹⁷ für ein $a \gg x$ oder für *konstante* Esterkonzentration integriert¹⁸ und das Integral hinsichtlich der Bestimmung von k_w bzw. v eingehend diskutiert.

Mit Hilfe dieser Methode gelang es, das *kleine* $v = 0.36$ für *Äthylazetat*¹⁹ einwandfrei festzustellen, woraus für die Wasserverseifung $k_w = 1.48 \cdot 10^{-8}$ folgt, entsprechend einer Halbwertszeit von 89 Jahren.

Nach unseren *heutigen* Methoden sind der Messung von k_w Grenzen gesetzt, wenn $v \leq 0.01$. Alsdann ist das k_w auch dann *unmeßbar*, wenn es *groß* ist, denn in diesem Falle ist das Glied k_w in (1) *immer verschwindend klein* gegenüber den beiden anderen Gliedern.

Die von uns geübte Methode kann aber auch bei den Estern mit *großem* h_0 mit Vorteil angewandt werden. So ist für das *Äthylpyruvinat*, wenn $b = 0.1$ gewählt wird, $x_0 = 0.0114$, ein Wert der Umsatzvariablen, der auch *titrimetrisch* genau gemessen

¹⁴ A. SKRABAL, Mh. Chem. **38** (1917) 29 und 159.

¹⁵ Siehe u. a. K. G. KARLSSON, Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925) 1.

¹⁶ Die Hydrolyse der Ester in Gegenwart des Salzes ihrer Säuren hat auch W. POETHKE² gemessen und auf die Selbstverständlichkeit verwiesen, daß hierdurch die *saure* Verseifung gebremst wird. Auf die Ermittlung der *Wasserverseifung* ist er *nicht* eingegangen.

¹⁷ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. **48** (1927) 459 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **136** (1927) 459.

¹⁸ Die Integration ist auch für eine *variable* Esterkonzentration leicht auszuführen.

¹⁹ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. **53/54** (1929) (Wegscheider-Festschrift) 562 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **138** (Suppl. 1929) 562.

werden kann. Das Stabilitätsmaximum rückt durch die Pufferung in den *analytischen Bereich*. Der Wert von ν und damit von k_s folgt aus der *Reaktionszeit*, die bis zur Erreichung des *Stabilitätsmaximums* $x=x_0$ verstreicht. Aus dem Integral der Gleichung (18) berechnet sich für diese Reaktionszeit D in *Tagen* für die Esterkonzentration 0'1, je nach dem Werte von ν :

ν	0	1	1'82	3	100
D	9'11	5'08	3'78	2'674	0'131

Die Reaktionszeit D ist also von ν *stark abhängig*, und so kann daher das ν aus dem beobachteten D gehörig genau ermittelt werden. Mit dem Werte von ν geht man in das Integral der Gleichung (18) und prüft k_s auf seine Konstanz.

Zahlreiche Messungen haben gezeigt, daß das k_s von Ester zu Ester in der Regel nur wenig variiert, daß dagegen das k_s mit der Stärke der Carbonsäure des Esters stark ansteigt. Daher ist sowohl das h_0 nach (2) als auch das h nach (17) der Dissoziationskonstante δ *sympathisch*. Dieser Sachverhalt bedingt den *weiten Anwendungsbereich* unserer Methode. Dagegen ist der Anwendungsbereich der Methode der Hydrolyse in reinwässriger Lösung auf jene Ester *beschränkt*, deren h_0 *sehr groß* ist.

Zusammenfassung.

Es wurden die vor kurzem erschienenen Arbeiten von A. KIRRMANN bzw. W. POETHKE über die Hydrolyse der Ester in reinem Wasser kritisch besprochen. Aus den Messungen von KIRRMANN am Brenztraubensäureäthylester wurde für die Konstante der unkatalysierten Reaktion oder „Wasserverseifung“ der Wert $1'1 \cdot 10^{-5}$ (25°) in den üblichen Einheiten (Mole je Liter und Minute) neu berechnet. Ferner wurde generell gezeigt, daß für die Zwecke der Feststellung einer etwaigen Wasserverseifung die Hydrolyse des Esters in der Lösung des Salzes seiner Säure *geeigneter* ist als die Hydrolyse in reinwässriger Lösung.

Der Nachweis von Schwermetallen in der Retina

von

E. BARONI

(Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien)

(Eingegangen am 21. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 10. 1935)

Beobachtungen über das Vorkommen von Kupfer im gesunden Auge hat ZANDA¹ zwar schon angestellt, aber nicht den Kupfergehalt der Retina (Netzhaut) und Chorioidea (Aderhaut) speziell untersucht. Über die Anwesenheit von anderen Schwermetallen — abgesehen von Eisen, dessen Vorhandensein allein schon durch den Blutfarbstoff selbstverständlich ist — konnte in der Literatur nirgends ein Hinweis gefunden werden. Es war daher wünschenswert, im Hinblick auf die Photochemie der Retina und der Klärung ihres Reaktionsmechanismus durch Untersuchungen über das Vorkommen von Schwermetallen Anhaltspunkte zu finden. Bekanntlich spielen Schwermetalle, insbesondere Kupfer und Zink, des öfteren in biologischen Systemen eine besondere Rolle.

Zur Prüfung obiger Frage wurden Augen des Hausrindes verwendet. Der Nachweis der einzelnen Metallionen geschah mit Hilfe möglichst spezifischer Mikroreaktionen, wobei Maßnahmen zur Fernhaltung von Kupfer- und Zinkverunreinigungen während des Verlaufes der Untersuchung getroffen worden waren. Außerdem überzeugten Blindversuche von der Brauchbarkeit der Reagenzien.

Es war möglich, sowohl in Netzhäuten als auch in Aderhäuten Spuren von Kupfer nachzuweisen, hingegen war man nicht in der Lage, eine quantitative Angabe oder eine Aussage über das mengenmäßige Verhältnis der beiden Proben zu machen. Die Reaktion auf Zink fiel bei den Netzhäuten negativ aus, wurde daher bei den Aderhäuten gar nicht erst ausgeführt.

Versuche.

Je 30 frische Netzhäute wurden mit Salpetersäure p. a. (D=1.4) überschichtet und am Wasserbade durch vorsichtiges Erwärmen zersetzt. Nach dem Einengen auf ein kleines Volumen wurde nochmals mit konzentrierter Salpetersäure übergossen.

¹ G. B. ZANDA, Ber. ges. Physiol. 28 (1924) 332.

Monatshefte für Chemie, Band 67

Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt und schließlich zur Trockene eingedampft, wobei ein gelbgefärbter Rückstand verblieb. Dieser wurde mit Schwefelsäure p. a. ($D=1.84$) überschichtet, erwärmt und über Glaswolle filtriert. Das klare, hellgelb gefärbte Filtrat wurde, nachdem es vorsichtig vollkommen eingedampft worden war, mit wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, nochmals filtriert und auf ein Volumen von 0.5 cm^3 eingeengt.

Die Prüfung auf Kupfer wurde nach dem Verfahren von GEILMANN und BRÜNGER² mittels Benzoinoxim durchgeführt. Diese Reaktion ist spezifisch und gestattet Mengen bis zu 0.01γ nachzuweisen.

Ein quantitatives Filter (Schleicher-Schüll, Nr. 589 Blauband) wurde mit 5%iger alkoholischer Benzoinoximlösung getränkt und nach dem Trocknen in kleine Streifen zerschnitten. Ein solches Stückchen Reagenspapier wurde in einen vorher erwärmt Tropfen der Probe eingelegt und darinnen einige Minuten belassen. Nach dem Trocknen des Streifens und kurzem Dämpfen desselben mit Ammoniak trat eine schwache grüne Verfärbung auf. Diese Grünfärbung ist eindeutig für das Kupferion.

Die Prüfung auf Zink wurde nach FISCHER³ ausgeführt. Sie gestattet, je nach den Bedingungen Mengen von 0.05γ bis 0.9γ nachzuweisen. Auf Grund dieses Nachweises, bei dem Dithizon als Reagens verwendet wird, konnte die Abwesenheit von Zink festgestellt werden.

Die Aufbereitung der Aderhäute geschah auf dieselbe Art und Weise, wie sie bei den Netzhäuten angeführt worden ist. Es konnte ebenfalls mit Hilfe der Benzoinoximreaktion Kupfer nachgewiesen werden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herren Professor Dr. H. MARK und Dr. BRUNNER für die Ermöglichung dieser kleinen Arbeit bestens zu danken.

² W. GEILMANN und K. BRÜNGER, Glastechn. Ber. 87 (1929) 329.

³ H. FISCHER, Z. angew. Ch. 42 (1929) 1025; Mikrochemie 8 (1930) 319.

Untersuchungen über die Konzentration von D₂O in natürlichem Eis. II.

Von

E. BARONI und A. FINK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 21. 10. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 10. 1935)

1. In der ersten Arbeit¹ haben wir mitgeteilt, daß bei verschiedenen natürlichen Eisproben sowohl eine Anreicherung als auch eine Verarmung an schwerem Wasser gegenüber einem Normalgehalt von zirka 0'02% D₂O festgestellt werden konnte. Inzwischen haben A. EUCKEN und K. SCHÄFER² über Untersuchungen an Eisproben aus dem Gletschergebiet, aus dem auch unsere ersten Proben stammten, berichtet. Auch hier wurden ähnliche Differenzen im Gehalt an schwerem Wasser gefunden. Da aber aus diesen beiden Arbeiten noch keine sicheren Schlüsse über die Ursache der Anreicherung oder Verarmung in den einzelnen vorliegenden Fällen gezogen werden konnten, wurden von uns weitere Untersuchungen an Gletschereis vorgenommen.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Proben, die willkürlich gewählt waren, wurden jetzt von gleichen Gletschern systematisch Proben genommen, z. B. einerseits vom Ende des Gletschers, von der Mittel- und den Seitenmoränen, andererseits vom Firnfeld desselben Gletschers und vom Gletscherbach. Die vorliegenden 21 Wasserproben stammen aus dem Kaukasus, sie wurden im August 1935 von einer Expedition unter Führung von H. MARK ausgewählt. Diese Expedition wurde mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in Wien und Moskau ermöglicht und gefördert.

2. *Ausführung der Bestimmung.* Der Gehalt an schwerem Wasser wird durch die Bestimmung der Dichte der Wasser-

¹ E. BARONI und A. FINK, Mh. Chem. 65 (1935) 386 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 144 (1935) 76.

² Private Mitteilung.

proben mit einem rund 250 cm^3 fassenden Pyknometer ausgeführt. Als Pyknometer wurden wie bei unseren ersten Untersuchungen zweihalsige Stehkolben verwendet. Um eine sichere, jeweils gleiche Füllung der Pyknometer zu ermöglichen, hatten die gleich hohen Kapillarhälse eine lichte Weite von 0.5 mm , so daß ein Fehler in der Niveaueinstellung der Flüssigkeit von 1 mm die übrigen Fehler der Messung nicht übersteigt. Dadurch, daß wir zwei gleiche Pyknometer verwendeten, konnten wir abwechselnd die gleiche Wasserprobe in den beiden Pyknometern zur Wägung bringen und uns durch Stichproben auf diese Weise von der Richtigkeit der Füllungen und Wägungen überzeugen. Mit diesen Pyknometern können jedoch, wenn die Genauigkeit im selben Maß erhalten werden soll, nur Dichteunterschiede bei sonst gleichen Bedingungen bestimmt werden. Durch Wägungen bei verschiedenen Waagzimmertemperaturen und Barometerständen konnten wir feststellen, daß die Gewichte der mit gleichen Proben gefüllten Pyknometer nicht prozentuell richtig größer oder kleiner werden. Die Form der Pyknometer (Stehkolben mit gewölbtem Boden) und vor allem die Größe (250 cm^3) bedingt scheinbar eine verschiedene Ausdehnung (Durchbiegung) der Gefäßwände, so daß auch für die letzte von uns ermittelte — siebente — Stelle des Gewichtes die üblichen genauen Korrekturen für Luftauftrieb und Temperaturschwankungen nicht zutreffend sein können. Es war daher, wie bei unserer ersten Arbeit, notwendig, zu jeder Probe gleichzeitig parallele Leerbestimmungen durchzuführen.

Die Füllung der Pyknometer wird durch Ansaugen der Flüssigkeit durch auf die Hälse aufgeschliffene Röhrchen ermöglicht. Da schnelles Ansaugen wegen Mitreißens von Luftbläschen vermieden werden muß, ist die Füllung der Pyknometer mit den engen Kapillaren langwierig. Die mit der Probe gefüllten Pyknometer wurden in den auf 18° C eingestellten Wasserthermostaten gebracht und nach dem Temperaturangleich der Probe das Pyknometer sorgfältig von an den Hälsen noch anhaftenden Tröpfchen befreit, mit den Schliffkappen verschlossen und gut abgewischt zur Waage gebracht. Hierauf kann die Wägung nach einer halben Stunde vorgenommen werden. Sind die Proben schon vor der Füllung des Pyknometers im Thermostaten auf konstante Temperatur gebracht worden, so beansprucht die Temperatureinstellung nach der Füllung höchstens 30 Minuten.

Zur Reinigung der Wasserproben wurden diese filtriert und hierauf in Schliffapparaturen aus Jenaer Glas mehrmals destilliert. Bei der ersten Destillation wurde Kaliumpermanganat zugesetzt. Der Kolben mit dem ersten Destillat wurde an eine zweite Apparatur angeschlossen, das Wasser abdestilliert und dieser Vorgang nochmals wiederholt. Die Reinheit der Wasserproben bestimmten wir in einigen Fällen durch zwei weitere Destillationen nach der ersten Wägung. Es konnte nach dieser weiteren Destillation kein Unterschied in der Dichte festgestellt werden.

Die Destillationsapparaturen und Pyknometer sowie alle zur Aufbewahrung der Proben verwendeten Gefäße sind aus Jenaer Glas und mit Chromschwefelsäure und rauchender Salpetersäure gereinigt und mit Leitfähigkeitswasser gedämpft und ausgewässert. Vor der Verwendung werden sie an der Wasserstrahlpumpe getrocknet.

3. *Meßbedingungen.*

	1	2
<i>Pyknometer: Gewicht:</i>	68.790 g	73.935 g
<i>Gewicht m. Wasser:</i>	316.264 g	321.977 g
<i>Inhalt:</i>	247.817 cm ³	248.382 cm ³

Temperaturkonstanz: 18.000 \pm 0.001° C.

Wägegenauigkeit: \pm 0.00005 g bei 300—350 g Belastung (0.0001%).

Meßgenauigkeit: 0.0001% der Dichte und \pm 2.5% des D₂O-Gehaltes.

Normalgehalt an D₂O: 0.02%.

Als Vergleichswasser mit Normalgehalt wurde dreimal destilliertes Wasser der Wiener Hochquellenleitung verwendet; die Quellen dieser Leitung stammen nicht aus Gletschergebieten, sondern aus einem eisfreien Kalkgebirge.

4. *Ergebnisse.* Die Ergebnisse der 21 untersuchten Wasserproben von Gletschereis aus dem Kaukasus sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt und in den beiden Figuren 1 und 2 hiezu die Profile der Gletscher mit den Fundstellen eingezeichnet.

In der Tabelle sind in der ersten Spalte der Ort der Probenahme und in den beiden folgenden Spalten die Höhe des Standortes und die genaue Beschaffenheit des Eises mit Berücksichtigung besonderer Verhältnisse, z. B.: Eisgrotte, Überhang, usw. angeführt. Die beiden letzten Spalten geben die gefundenen Dichteunterschiede und die daraus berechnete prozentuelle Anreicherung bzw. Verarmung an schwerem Wasser gegenüber dem Normalgehalt von 0'02% an.

Nr.	Ort	Höhe	Genaue Beschreibung der Probe	Dichte gegenüber dem Normalgehalt	D_2O
1	Elbrus-Ostgipfel	5590 m	Pulverschnee von der Oberfläche-Kraterrand	0	0
2	Elbrus-Westgipfel	5630 m	Körniger Firnschnee, 20 cm unter der Oberfläche	+0'0005 %	+25 %
3	Elbrus-Westgipfel	5630 m	Blaues Wassereis neb. Steinen, einige m neben Probe 2	+0'0004 %	+20 %
4	Elbrus zirka	3500 m	40 m ober dem Ende des Asaugletschers, Eis 50 cm unter der Oberfläche	-0'0004 %	-20 %
5	Elbrus ,	3500 m	40 m ober dem Ende des Asaugletschers - schwarzes Grundeis	-0'0010 %	-50 %
6	Krugasor zirka	3400 m	Schokoladetor (Gletschertor b. Asaugletscher) schwarzes Wassereis vom Felsboden	+0'0001 %	+ 5 %
7	Krugasor ,	3400 m	Schokoladetor, rechts oben über Probe 6, Eis von der Oberfläche	-0'0003 %	-15 %
8	Krugasor ,	3400 m	Schokoladetor, links oben 50 m über dem Felsboden aus dem Abbruch	+0'0004 %	+20 %
9	Krugasor ,	3400 m	Schokoladetor, schwarzes Wassereis unterhalb von Probe 8	+0'0002 %	+10 %
10	Krugasor ,	3400 m	Schokoladetor, schwarzes Wassereis aus einem Moränenblock mit Lehm durchsetzt, unterhalb von Probe 9	0	0
11	Krugasor ,	3400 m	Schokoladetor, Sickerwasser aus Moräneneis	-0'0007 %	-35 %



Fig. 1.

Nr.	Ort	Höhe	Genaue Beschreibung der Probe	Dichte gegenüber dem Normalgehalt	D ₂ O Normalgehalt
12	Naltschik	350 m	Brunnenwasser	+0.0003 %	+15 %
13	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2500 m	Schwarzes Wassereis der rechten Seitenmoräne gegen den Fels	-0.0002 %	-10 %
14	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2500 m	6 m über dem Grund von Probe 13	-0.0004 %	-20 %
15	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2500 m	Mittelmoräne 30 cm unter der Oberfläche, Eisstücke	0	0
16	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2500 m	Rechte Seitenmoräne, Eisüberhang, Unterseite des Wulstes	+0.0002 %	+10 %
17	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2000 m	Unterstes Ende des Gletschers, Schmelzwasser	-0.0001 %	-5 %
18	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2000 m	Unterstes Ende des Gletschers, Eis vom Grund (unter einem kleinen Überhang)	+0.0002 %	+10 %
19	Misses Kosch-Bezinghi-Gletscher	2000 m	Zirka 6 m oberhalb von Probe 18, Oberfläche mit Lufteinschlüssen	0	0
20	Mischirgital	2000 m	Gletscherbach	-0.0003 %	-15 %
21	Kasbek	2600 m	Stirnmoräne, Oberflächeneis, Devdorak-Gletscher	0	0 ³

³ Gestein in Eis bzw. Wasserhöhe deutlich mit einem malachitähnlichen Überzug bedeckt; Spuren von Kupfer waren im Wasser nachweisbar.

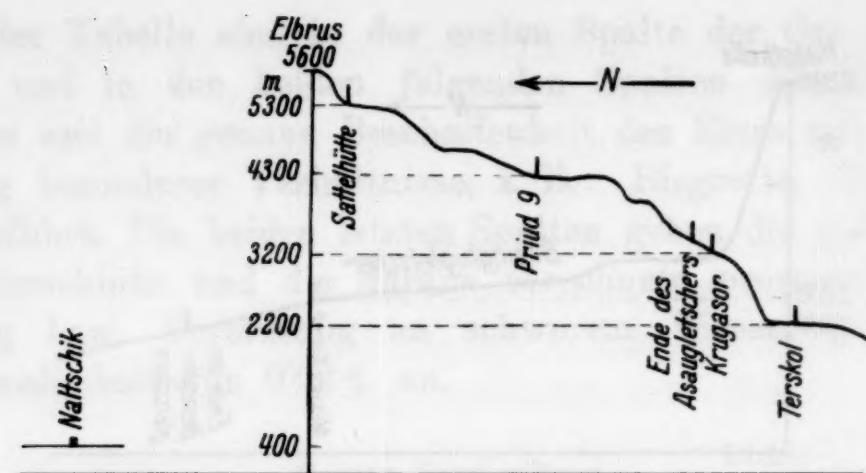


Fig. 2.

Auch bei diesen Untersuchungen an natürlichem Eis hat es sich gezeigt, daß Anreicherungen bzw. Verarmungen an dem Gehalt an schwerem Wasser angetroffen wurden. Es hat aber zunächst den Anschein, als ob an den Anreicherungen bzw. Verarmungen immer nur kleinere Flächen oder Stücke, die unter besonderen Temperatur- und Windverhältnissen stehen, beteiligt wären. Im allgemeinen kann vorläufig gesagt werden, daß die ins Tal abfließenden Wasser bzw. Eis an der Oberfläche eines Gletschers normal bis geringeren Gehalt an D_2O aufweisen, während „wiedergefrorenes“ Eis z. B. unter einem Überhang oder am Grunde eines Gletschers bzw. körniger „wiedergefrorener“ Firn Anreicherungen zeigen, Effekte, die jedenfalls zu erwarten waren. Ohne Erklärung bleibt die verhältnismäßig hohe Anreicherung von D_2O im Brunnenwasser von Naltschik.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, der Akademie der Wissenschaften in Moskau für die weitgehende Förderung der Expedition, der Akademie der Wissenschaften in Wien für die Gewährung eines Stipendiums aus der SCHOLZ-Stiftung und Herrn Prof. H. MARK für seine tatkräftige Unterstützung unseren besten Dank auszusprechen.